



João Miguel de Matos Vítor Venâncio

Licenciado em Ciências de Engenharia do Ambiente

Tratamento de efluentes provenientes de fábricas de pasta de papel (Processo Kraft)

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia do Ambiente – Perfil de Engenharia Sanitária

Orientador: Prof. Doutor António Pedro de Macedo
Coimbra Mano, Professor Auxiliar, FCT-UNL

Júri:

Presidente: Prof.^a Doutora Leonor Miranda Monteiro do Amaral

Arguente: Prof.^a Doutora Leonor Miranda Monteiro do Amaral

Vogais: Prof.^a Doutora Rita Maurício Rodrigues Rosa

Prof. Doutor António Pedro de Macedo Coimbra Mano



João Miguel de Matos Vítor Venâncio

Licenciado em Ciências de Engenharia do Ambiente

Tratamento de efluentes provenientes de fábricas de pasta de papel (Processo Kraft)

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia do Ambiente – Perfil de Engenharia Sanitária

Orientador: Prof. Doutor António Pedro de Macedo
Coimbra Mano, Professor Auxiliar, FCT-UNL

Júri:

Presidente: Prof.^a Doutora Leonor Miranda Monteiro do Amaral

Arguente: Prof.^a Doutora Leonor Miranda Monteiro do Amaral

Vogais: Prof.^a Doutora Rita Maurício Rodrigues Rosa

Prof. Doutor António Pedro de Macedo Coimbra Mano



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Dezembro de 2020

Tratamento de efluentes provenientes de fábricas de pasta de papel (Processo Kraft)

Copyright © João Miguel de Matos Vítor Venâncio, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar gostaria de agradecer ao Professor Doutor António Pedro Mano por me ter dado a oportunidade de participar neste projeto, que, sem dúvida nenhuma, foi um desafio para mim. Ao Professor, um grande obrigado pela sua orientação, profissionalismo, disponibilidade, paciência e apoio demonstrados ao longo destes últimos meses.

À *The Navigator Company*, particularmente ao Engenheiro Carlos Quadros, agradeço a disponibilização dos dados necessários à realização deste trabalho.

Aos meus amigos e colegas da FCT que me acompanharam ao longo destes cinco anos, com os quais tive a sorte de partilhar o meu percurso académico, um especial obrigado à Maria, Marta, Gui e Ivo. Sem vocês, garantidamente que não tinha sido uma experiência tão enriquecedora e divertida.

Aos meus pais e à minha irmã, por terem acreditado em mim desde o primeiro dia. Agradeço o apoio incondicional, esforço e dedicação que sempre demonstraram ao longo de toda a minha vida. Obrigado por tudo.

À Catarina, a minha namorada, por todo o carinho, amor, amizade, por todos os momentos partilhados e por ser a minha voz da razão. Ensinaste-me a nunca desistir dos meus objetivos e a acreditar no meu potencial, e, perante tudo isto, um simples obrigado não chega. Seguramente que sem ela não teria chegado aqui.

Finalmente, a todos os meus amigos de longa data e familiares que me acompanharam nesta jornada. Não querendo correr o risco de não mencionar algum, aqueles a quem este agradecimento se refere certamente relacionar-se-ão com estas palavras.

RESUMO

A indústria da pasta e do papel é uma grande utilizadora de água e, conseqüentemente, responsável por descarregar volumes significativos de efluentes industriais nos meios recetores. O efluente de uma fábrica de pasta de papel contém diversos contaminantes, pelo que necessita de ser devidamente tratado para que possa ser descarregado no meio recetor. Deste modo, o objetivo principal das estações de tratamento de água residual industrial (ETARI), consiste na remoção de contaminantes presentes nos efluentes, através de processos de natureza variada, nomeadamente físico-químicos, biológicos e, ou processos de tratamento integrados.

Esta dissertação foi desenvolvida no âmbito de um protocolo de prestação de serviços da FCT NOVA à *The Navigator Company* cujo objetivo incluiu a análise dos principais processos de tratamento dos efluentes comumente utilizados no setor da produção de pasta de papel *kraft*.

A caracterização qualitativa dos efluentes produzidos inclui, geralmente, matéria orgânica e inorgânica, halogénios orgânicos adsorvíveis (AOX) e cor. Os efluentes de uma fábrica de pasta de papel *kraft* são, por norma, caracterizados pela presença de CBO₅, CQO, SST, AOX, Azoto total, Fósforo total e Cor, tendo sido estes os principais parâmetros analisados ao longo deste documento.

Inclui uma descrição sumária dos principais processos de produção de pasta de papel, sendo igualmente abordado o uso da água na indústria da pasta e do papel e caracterizados os efluentes gerados no processo. As operações e processos de tratamento abordados incluem as etapas de decantação e de flotação, os processos de coagulação, floculação e eletrocoagulação, a tecnologia de membranas, a adsorção e a oxidação química, os processos biológicos aeróbios e anaeróbios.

São caracterizadas sumariamente as ETARI dos complexos industriais de Setúbal (CIS), Aveiro (CIA) e Figueira da Foz (CIF), onde se produz pasta de papel através do processo *kraft*, e que utilizam processos biológicos de lamas ativadas, e analisadas as eficiências de remoção, dos parâmetros que constam das respetivas licenças de descarga, com base na informação quantitativa e qualitativa disponibilizada.

Refere-se que a otimização de alguns dos parâmetros operacionais, nomeadamente os que se referem ao processo biológico de lamas ativadas, poderá contribuir para melhorar a eficiência de remoção de alguns dos parâmetros, nomeadamente no que se refere à CQO, SST e N.

Termos-chave: indústria da pasta e do papel; tratamento de efluentes industriais; pasta de papel *kraft*; processos físico-químicos ou biológicos; processos integrados; lamas ativadas.

ABSTRACT

Pulp and paper industry are recognized worldwide as a major water consumer, making this industry responsible for discharging significant volumes of effluents into water bodies. Pulp mill effluents contain several contaminants which need to be removed prior to effluent discharge. Therefore, the main objective of industrial wastewater treatment plants is to remove contaminants through a wide variety of processes, namely physical-chemical, biological and, or integrated treatment processes.

This Thesis was supported by a protocol between FCT NOVA and *The Navigator Company*, with the main goal of analyse and compare kraft pulp industry wastewater treatment processes.

Qualitative characterization of paper mill effluents includes organic and inorganic matter, absorbable organic halogens (AOX) and colour and analytical parameters include BOD, COD, TSS, AOX, total Nitrogen, total Phosphorus and Colour.

Work developed includes a brief description of the main pulp production processes, as well the use of water in the pulp and paper industry and the characterization of process effluents. The treatment operations and processes addressed include settling and flotation, coagulation, flocculation and electrocoagulation processes, membrane technology, chemical adsorption and oxidation, aerobic and anaerobic biological processes.

WWTP of Setúbal, Aveiro and Figueira da Foz plants are briefly characterized, where paper pulp is produced through the kraft process, and activated sludge being the wastewater biological treatment process. Removal efficiencies were analyzed based on provided data.

Optimisation of some operational parameters, namely those related to the biological process of activated sludge, may contribute to improve removal efficiencies, namely COD, TSS and total Nitrogen.

Key words: pulp and paper industry; industrial effluent treatment; kraft paper pulp; physical-chemical or biological processes; integrated processes; activated sludge.

ÍNDICE DE MATÉRIAS

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Contextualização	1
1.2. Estrutura da dissertação	2
2. OBJETIVOS.....	3
3. DESCRIÇÃO SUMÁRIA DOS PRINCIPAIS PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE PASTA DE PAPEL.....	5
3.1. Processos mecânicos	6
3.2. Processos semi-químicos.....	7
3.3. Processos Químicos	7
3.3.1. <i>Pasta de Sulfito</i>	8
3.3.2. <i>Pasta Kraft</i>	9
4. USO DA ÁGUA NA INDÚSTRIA DA PASTA E DO PAPEL	13
5. EFLUENTES PROVENIENTES DO PROCESSO KRAFT	17
5.1. Caracterização geral dos efluentes	17
5.2. Efluentes provenientes do branqueamento de pasta <i>kraft</i>	20
5.3. Efeitos no meio recetor	24
6. TRATAMENTO DOS EFLUENTES PROVENIENTE DO PROCESSO KRAFT	25
6.1. Tratamento físico-químico	27
6.1.1. <i>Decantação e flotação</i>	27
6.1.2. <i>Processos de coagulação/floculação e eletrocoagulação</i>	28
6.1.3. <i>Tecnologia de membranas</i>	33
6.1.4. <i>Adsorção e oxidação química</i>	35
6.2. Tratamento Biológico	38
6.2.1. <i>Processos anaeróbios</i>	39
6.2.2. <i>Processos aeróbios</i>	45
6.2.2.1. <i>Lagoas arejadas</i>	46
6.2.2.2. <i>Sistemas convencionais de lamas ativadas</i>	49
6.2.2.3. <i>Reatores biológicos de membranas</i>	53
6.2.2.4. <i>Reatores sequenciais</i>	57
6.3. Tratamentos integrados	60
7. THE NAVIGATOR COMPANY	63
7.1. Complexo Industrial de Setúbal.....	63
7.1.1. <i>Caracterização sumária</i>	63
7.1.2. <i>Licença Ambiental</i>	64

7.1.3.	ETARI 1.....	65
7.1.3.1.	Afluentes	65
7.1.3.2.	Linha de tratamento	67
7.1.3.3.	Qualidade do efluente tratado	68
7.1.4.	Análise crítica do funcionamento da ETARI.....	75
7.2.	Complexo Industrial de Aveiro.....	75
7.2.1.	Caracterização sumária	75
7.2.2.	Licença Ambiental.....	76
7.2.3.	ETARI.....	77
7.2.3.1.	Afluentes	77
7.2.3.2.	Linha de tratamento	78
7.3.	Complexo Industrial da Figueira da Foz.....	79
7.3.1.	Caracterização sumária	79
7.3.2.	Licença Ambiental.....	79
7.3.3.	ETARI.....	81
7.3.3.1.	Afluentes	81
7.3.3.2.	Linha de tratamento	84
7.3.3.3.	Qualidade do efluente tratado	86
7.3.4.	Análise crítica do funcionamento da ETARI.....	93
8.	SÍNTESE E CONCLUSÕES	95
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	99

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1 Evolução da produção de pasta de papel, por categoria.	6
Figura 3.2 Diagrama simplificado de uma fábrica de pasta de papel kraft.	11
Figura 4.1 Valores de consumo mínimo e máximo de água fresca nas indústrias de pasta e papel.....	13
Figura 4.2 Utilização de água por tonelada de pasta produzida e volume de água captada. ..	14
Figura 4.3 Distribuição do consumo de água fresca associado a cada fase da produção da pasta e papel.....	15
Figura 6.1 Eficiência qualitativa de remoção de contaminantes assegurada por diferentes métodos de tratamento.	33
Figura 6.2 Principais tecnologias utilizadas pela indústria e respetivas faixas de aplicação adequadas.	38
Figura 6.3 Configuração de membranas submersas no interior do reator biológico (Submerged MBR), e configuração exterior (Sidestream MBR).	53
Figura 7.1 Vista aérea da ETARI 1 com a respetiva identificação dos órgãos.	68
Figura 7.2 Valores de carga diária de CQO emitido e respetivos VLE (em cima), e concentração (em baixo), para a ETARI 1 ao longo de 2019.	69
Figura 7.3 Valores de carga diária de SST emitidos e respetivos VLE (em cima), e concentração (em baixo), para a ETARI 1 ao longo de 2019.	70
Figura 7.4 Valores de carga diária de CBO ₅ emitido e respetivos VLE (em cima), e concentração (em baixo), para a ETARI 1 ao longo de 2019.	71
Figura 7.5 Valores de carga diária de AOX emitido e respetivos VLE (em cima), e concentração (em baixo), para a ETARI 1 ao longo de 2019.	72
Figura 7.6 Valores de carga diária de Azoto total emitido e respetivos VLE (em cima), e concentração (em baixo), para a ETARI 1 ao longo de 2019.	73
Figura 7.7 Valores de carga diária de Fósforo total emitido e respetivos VLE (em cima), e concentração (em baixo), para a ETARI 1 ao longo de 2019.	74
Figura 7.8 Vista aérea da ETARI do CIA com a respetiva identificação dos órgãos.....	78
Figura 7.9 Vista aérea da ETARI do CIF com a respetiva identificação dos órgãos.....	85
Figura 7.10 Valores de carga diária emitida (em cima) e concentração (em baixo) e respetivos VLE de CQO ao longo de 2019.	87
Figura 7.11 Valores de carga diária emitida (em cima) e concentração (em baixo) e respetivos VLE de SST ao longo de 2019.	88

Figura 7.12 Valores de carga diária emitida (em cima) e concentração (em baixo) e respetivos VLE de CBO ₅ ao longo de 2019.	89
Figura 7.13 Valores de carga diária emitida (em cima) e concentração (em baixo) e respetivos VLE de AOX ao longo de 2019.....	90
Figura 7.14 Valores de carga diária emitida (em cima) e concentração (em baixo) e respetivos VLE de Azoto total ao longo de 2019.....	91
Figura 7.15 Valores de carga diária emitida (em cima) e concentração (em baixo) e respetivos VLE de Fósforo total ao longo de 2019.....	92

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 Produção de pasta de papel por categoria, em toneladas x 10 ⁶ e percentagem.....	5
Tabela 4.1 Valores limite relativos aos parâmetros que a água fresca terá de cumprir para ser utilizada nas diferentes fases de produção.....	16
Tabela 5.1 Caracterização das várias etapas do processo de fabrico de pasta e poluentes associados.....	18
Tabela 5.2 Características típicas dos efluentes provenientes da indústria produtora de pasta e de papel, relativas a várias etapas do processo.....	19
Tabela 5.3 Fontes de efluente e respetivas cargas poluentes associadas.....	20
Tabela 5.4 Valores médios reportados anualmente, de cargas poluentes presentes nos efluentes descarregados pelas indústrias produtoras de pasta kraft dentro da União Europeia.	21
Tabela 5.5 Faixa de Índices Kappa alcançáveis com recurso a diferentes tecnologias de deslenhificação e cargas de CQO estimadas no efluente.	22
Tabela 6.1 Descrição das principais etapas de tratamento de água residual.....	26
Tabela 6.2 Eficiências de remoção obtidas através da utilização de diferentes agentes coagulantes e floculantes.....	29
Tabela 6.3 Eficiências de remoção obtidas através de processos de eletrocoagulação.....	31
Tabela 6.4 Eficiências de remoção obtidas através de tecnologias de membranas.....	34
Tabela 6.5 Eficiências de remoção obtidas através de processos de adsorção.....	35
Tabela 6.6 Eficiências de remoção obtidas através de processos de oxidação química.....	36
Tabela 6.7 Eficiências de remoção obtidas através de processos de tratamento anaeróbio.	41
Tabela 6.8 Eficiências de remoção obtidas através de processos de tratamento anaeróbio com recurso a reatores UASB.	43
Tabela 6.9 Principais vantagens e desvantagens das lagoas arejadas comparativamente aos processos convencionais de lamas ativadas.	46
Tabela 6.10 Eficiências de remoção obtidas através de processos de tratamento aeróbio com recurso a lagoas arejadas.....	47
Tabela 6.11 Parâmetros que caracterizam os processos de lamas ativadas em regime de média carga.	49
Tabela 6.12 Eficiências de remoção associadas aos processos de lamas ativadas em regime de média carga.	50

Tabela 6.13 Eficiências de remoção obtidas através de processos de tratamento biológico aeróbio com recurso a sistemas convencionais de lamas ativadas.	51
Tabela 6.14 Reatores biológicos de membranas. Resumo dos parâmetros operacionais mais relevantes.	54
Tabela 6.15 Eficiências de remoção obtidas através de processos de tratamento biológico aeróbio com recurso a reatores biológicos de membranas.	55
Tabela 6.16 Comparação entre o processo de lamas ativadas (regime de média carga) e MBR.	56
Tabela 6.17 Descrição das etapas operacionais dos SBR.	57
Tabela 6.18 Eficiências de remoção obtidas através de processos de tratamento biológico aeróbio com recurso a reatores sequenciais.	58
Tabela 7.1 Limites de emissão (VLE) impostos às ETARI do CIS.	64
Tabela 7.2 Caracterização quantitativa e qualitativa do afluente à ETARI 1 (Fábrica da Pasta + FP2), relativa ao ano de 2019.	66
Tabela 7.3 Linha de tratamento da fase líquida da ETARI 1 do CIS.	67
Tabela 7.4 Limites de emissão (VLE) impostos à ETARI do CIA – cargas específicas.	76
Tabela 7.5 Limites de emissão (VLE) impostos à ETARI do CIA – Cargas diárias, cargas anuais e concentração.	77
Tabela 7.6 Linha de tratamento da fase líquida da ETARI do CIA.	78
Tabela 7.7 Limites de emissão (VLE) impostos à ETARI do CIF – cargas específicas.	80
Tabela 7.8 Limites de emissão (VLE) impostos à ETARI do CIF – concentrações.	80
Tabela 7.9 Caracterização quantitativa e qualitativa do afluente à ETARI do CIF (LT1, efluente Norte), relativa ao ano de 2019.	82
Tabela 7.10 Caracterização quantitativa e qualitativa do afluente à ETARI do CIF (LT2, efluente Sul), relativa ao ano de 2019.	83
Tabela 7.11 Linha de tratamento da fase líquida da ETARI do CIF.	85

Lista de abreviaturas, acrónimos, siglas e símbolos

AF	Água fresca
AOX	Halogénios Orgânicos Adsorvíveis
BEKP	<i>Bleached Eucalyptus Kraft Pulp</i>
BREF	<i>Best Available Techniques Reference Documents for the Production of Pulp, Paper and Board</i>
CELPA	Associação da Indústria Papeleira
CEPI	<i>Confederation of European Paper Industries</i>
CBO	Carência Bioquímica de Oxigénio
CIA	Complexo Industrial de Aveiro
CIF	Complexo Industrial da Figueira da Foz
CIS	Complexo Industrial de Setúbal
CQO	Carência Química de Oxigénio
COV	Compostos Orgânicos Voláteis
ECF	<i>Elemental Chlorine Free Bleaching</i>
ETARI	Estação de Tratamento de Águas Residuais Industriais
LA	Licença Ambiental
MP	Máquina de Papel
NPA	Navigator Pulp Aveiro S.A.
NPFF	Navigator Pulp Figueira da Foz S.A.
NPS	Navigator Pulp Setúbal S.A.
SDT	Sólidos Dissolvidos Totais
SST	Sólidos Suspensos Totais
TCF	<i>Total Chlorine Free Bleaching</i>
UWF	Papel de impressão e escrita não revestido de pasta química (<i>Uncoated Woodfree Printing and Writing Paper</i>)
VLE	Valores limite de emissão

1. Introdução

1.1. Contextualização

A industrialização é um fator chave na promoção do desenvolvimento sustentável, gerando postos de trabalho e riqueza. Contudo, o desenvolvimento de uma economia industrial intensiva implica consumo de energia, consumo de recursos naturais e geração de poluição (Gavrilescu, Teodosiu & Lupu, 2008).

A indústria da pasta e do papel é uma utilizadora intensiva de recursos naturais, nomeadamente água e madeira, sendo responsável pela produção de efluentes, GEE (gases de efeito de estufa) e resíduos sólidos. Fatores como as preocupações ambientais relativas à exploração de recursos naturais, a geração de poluição associada à produção industrial intensiva, e regulamentações ambientais com referenciais de qualidade cada vez mais exigentes, contribuíram significativamente para o surgimento de uma crescente consciencialização ambiental generalizada. Como tal, ao longo dos últimos 50 anos, a indústria da pasta e do papel tem vindo a reduzir, em cerca de 80-90%, o consumo de água, e conseqüentemente, a descarga de efluentes nos meios recetores, o consumo energético, as emissões atmosféricas e a produção de resíduos sólidos (Thompson, Swain & Forster, 2001; Cabrera, 2017).

Em Portugal a indústria da pasta e do papel assume uma importância significativa a nível económico, uma vez que representa quase 2% do produto interno bruto português e é responsável por aproximadamente 7% da produção europeia de pasta (CELPA, 2018), sendo uma empresa portuguesa, a *The Navigator Company*, a líder europeia na produção de pasta de celulose de eucalipto e na produção de papéis finos não revestidos (UWF).

Sendo a indústria da pasta e do papel reconhecida mundialmente como uma grande utilizadora de água, é, conseqüentemente, responsável por descarregar volumes significativos de efluentes industriais nos meios recetores. Os efluentes das fábricas de pasta de papel contêm diversos contaminantes, e, como tal, necessitam ser devidamente tratados para que possam ser descarregados de forma ambientalmente segura. Conseqüentemente, a otimização da eficiência do tratamento de efluentes provenientes da indústria da pasta e do papel constitui um fator-chave na gestão da água, nomeadamente na preservação dos meios hídricos.

No caso particular do processo *kraft*, o mais utilizado mundialmente na produção de pasta de papel, é fundamental que os efluentes industriais produzidos sejam tratados de forma eficiente, com o principal objetivo de mitigar ao máximo os impactos nos meios recetores onde serão descarregados. Adicionalmente, a reutilização de efluente tratado também é considerada um fator crucial, por um lado, na redução do consumo de água fresca, e por outro, na redução do volume de efluente descarregado nos meios recetores.

Deste modo, o setor da pasta e do papel deverá, por forma a assegurar uma gestão ambientalmente sustentável do recurso água, procurar conciliar a otimização da eficiência dos sistemas de tratamento de efluentes com a reciclagem e, ou reutilização de efluente tratado.

1.2. Estrutura da dissertação

A presente dissertação divide-se em 8 capítulos, sendo ainda complementada por uma secção final onde se inclui as referências bibliográficas.

No 1º capítulo apresenta-se uma breve contextualização sobre o tema e a estrutura do documento.

No 2º capítulo é apresentada uma descrição sucinta dos objetivos.

No 3º capítulo é efetuada uma descrição sumária dos principais processos de produção de pasta de papel, onde se incluem os processos mecânicos, semi-químicos e químicos.

No 4º capítulo é abordado o uso da água na indústria da pasta e do papel, onde se inclui informação estatística relativa ao uso de água no sector, nomeadamente: os consumos mínimo e máximo de água (contexto Europeu); a utilização de água por tonelada de pasta produzida e volume de água captada; a distribuição do consumo de água associada a cada etapa de produção da pasta e papel; e a exigência de qualidade da água associada a cada etapa de produção.

No 5º capítulo são caracterizados os efluentes provenientes do processo *kraft*, onde se incluem uma caracterização geral daqueles efluentes, dos efluentes provenientes do processo de branqueamento da pasta *kraft* e uma descrição geral dos efeitos no meio recetor.

No 6º capítulo são caracterizadas as principais operações e processos utilizados, atualmente, no tratamento daqueles efluentes, incluindo os tratamentos físico-químicos, tratamentos biológicos (anaeróbios e aeróbios), e tratamentos integrados.

No 7º capítulo é abordado o caso de estudo da *The Navigator Company*. Para os complexos industriais de Setúbal, Aveiro e Figueira da Foz, onde se produz pasta *kraft* e se tratam os respetivos efluentes através de processos biológicos de lamas ativadas, é efetuada uma análise crítica do funcionamento das respetivas ETARI, com base na informação quantitativa e qualitativa disponibilizada.

No 8º capítulo, e último, é efetuada uma síntese do trabalho realizado e apresentadas as principais conclusões.

2. Objetivos

O presente relatório tem por objetivo dar resposta a uma solicitação da *The Navigator Company*, e tem como principal objetivo a realização de um *benchmarking* relativamente aos principais processos e, ou tecnologias de tratamento dos efluentes comumente utilizados no setor da produção de pasta de papel *kraft*.

Posteriormente ao *benchmarking*, suportado por uma revisão de literatura, procedeu-se à análise crítica do funcionamento das ETARI dos complexos industriais de Setúbal, Aveiro e Figueira da Foz, pertencentes à *The Navigator Company*, com o objetivo de procurar integrar aquilo que foi a informação abordada no estado da arte, com o caso particular das ETARI dos três complexos industriais anteriormente referidos.

3. Descrição sumária dos principais processos de produção de pasta de papel

O papel é produzido a partir das fibras de celulose presentes na madeira. O primeiro passo na produção do papel é a produção da pasta, que pode ser efetuada através do recurso a papel reciclado ou à madeira. Relativamente à produção de pasta através do recurso à madeira, o processo é baseado na separação das fibras de celulose da lenhina nela presentes, previamente preparada e cortada em aparas, resultando numa pasta crua que pode, ou não, ser adicionalmente branqueada (Sixta, 2008). No que se refere à produção de pasta através de papel reciclado, esta é materializada através de processos que incluem a remoção das partículas de tinta presentes no papel a ser reciclado (Kamali & Khodaparast, 2014).

Os principais componentes da madeira são a celulose, hemicelulose e a lenhina. A celulose é a mais abundante forma de carbono e corresponde a 40-50% do peso seco das diversas fontes de biomassa. A hemicelulose são polissacarídeos de estrutura complexa e variada e que correspondem a 15-30% da constituição da biomassa vegetal. Relativamente à lenhina, é uma macromolécula de estrutura complexa que corresponde ao segundo composto orgânico mais abundante na biomassa vegetal, até 35% do peso seco da biomassa lignocelulósica (Comissão Europeia, 2015).

De acordo com o BREF *Pulp & Paper* (2015), apesar de existirem vários tipos de madeira utilizada como matéria-prima na produção de pasta de papel, geralmente é feita uma distinção em dois grupos:

- *Softwood*, adiante designada por “madeira macia”, e que é uma madeira de fibra longa, proveniente de coníferas (p.ex. pinheiro e abeto);
- *Hardwood*, adiante designada por “madeira dura”, e que é uma madeira de fibra curta, proveniente de espécies como o eucalipto, bétula e álamo-trémulo.

A pasta de papel pode ser produzida através de vários processos, nomeadamente processos mecânicos, semi-químicos e químicos. Na Tabela 3.1 e Figura 3.1 resumem-se dados do CEPI (2018) relativos à produção, por categoria, de pasta de papel.

Tabela 3.1 | Produção de pasta de papel por categoria, em toneladas x 10⁶ e percentagem.

Tipo de pasta	1991		2000		2010		2018	
	t	%	t	%	t	%	t	%
Pasta Mecânica e Semi-Química	12,6	37,3	14,9	37,3	12,9	33,3	10,1	26,4
Pasta Química	20,8	61,6	24,1	60,3	25,1	64,9	27,9	72,8
Outras pastas	0,3	1,1	0,9	2,4	0,7	1,8	0,3	0,7
Total	33,8	100	39,9	100	38,7	100	38,3	100

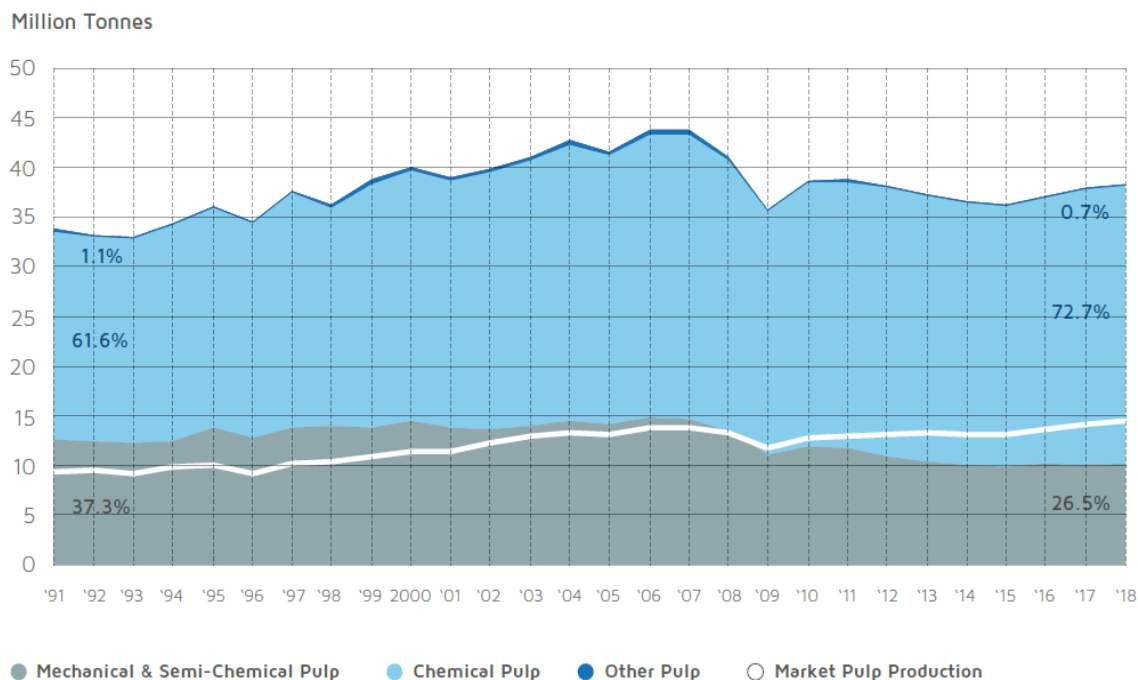


Figura 3.1 | Evolução da produção de pasta de papel, por categoria.

Fonte: CEPI (2018)

Da análise da informação vertida na tabela e na figura anterior, verifica-se que o crescimento da produção mundial de pasta de papel se deveu ao aumento da produção de pasta através de processos químicos, ocorrendo, conseqüentemente, uma redução percentual da produção com recurso a outros processos. Esta variação é justificada pelo facto de a qualidade do produto final obtido através do recurso à pasta química ser significativamente superior (Cabrera, 2017).

3.1. Processos mecânicos

Segundo o BREF *Pulp & Paper* (2015), na produção de pasta de papel com recurso a processos mecânicos, as fibras de celulose e lenhina são separadas umas das outras por abrasão através da aplicação de energia mecânica. No entanto, os processos mecânicos incluem uma variedade de subprocessos associados, e de naturezas distintas, nomeadamente:

- Mecânico convencional (GW¹) – processo que se socorre da força centrífuga, em condições de pressão e temperatura controladas, e corresponde ao processo mecânico mais antigo utilizado para a produção de pasta de papel;
- Químico-mecânico (CMP²) – tipo de processo comparável com os processos semi-químicos e que consiste na abrasão mecânica e na utilização de químicos para potenciar a desagregação das fibras de celulose da lenhina;
- Termomecânico (TMP³) – comparativamente aos dois processos referidos anteriormente, apesar de mais complexo, apresenta um maior rendimento e, conseqüentemente, uma relação custo-eficácia geralmente superior. Este processo é

¹ GW – *Groundwood*, na terminologia anglo-saxónica

² CMP – *Chemical mechanical process*, na terminologia anglo-saxónica

³ TMP – *Thermomechanical process*, na terminologia anglo-saxónica

materializado através de processos abrasivos, combinados com a aplicação de calor ou vapor;

- Químico-termomecânico (CTMP⁴) – inclui uma combinação entre os processos CMP e TMP, isto é, abrasão mecânica combinada com o amaciamento das aparas de madeira através do recurso a sulfito de sódio, carbonatos ou hidróxidos durante a aplicação de calor ou vapor.

Apesar da qualidade final da pasta de papel obtida através de processos mecânicos ser inferior comparativamente à que é obtida através de processos químicos, o rendimento é significativamente superior, o que confere aos processos mecânicos um domínio de aplicabilidade geralmente restrito à produção de um papel com baixa qualidade, nomeadamente papel de jornal. Em 2018, com exceção do Japão (JPA), registou-se uma diminuição na produção de pasta mecânica face a 2017 em todas as regiões, nomeadamente Europa (CEPI), Estados Unidos da América (AF&PA), Canadá (PPPC), Coreia do Sul (KPMA), Brasil (IBÁ) e China (CPA) (CELPA, 2018).

3.2. Processos semi-químicos

É caracterizado por combinar processos químicos e mecânicos, isto é, as aparas de madeiras são parcialmente cozidas com recurso a reagentes químicos e, posteriormente, são sujeitas a processos abrasivos (Smook, 2003).

A produção de pastas semi-químicas é efetuada, normalmente, com base no processo denominado *Neutral Sulfite Semi-Chemical* (NSSC), onde é utilizada uma mistura de sulfato de sódio e bicarbonato de sódio com o objetivo de dissolver as fibras de lenhina presentes na madeira. Apesar do seu processo de cozimento ser semelhante ao das pastas químicas, não permite obter uma deslenhificação significativa, pelo que é necessário recorrer-se posteriormente a métodos mecânicos de abrasão (Ekstrand, et al., 2013).

O método NSSC é aplicado principalmente a “madeiras duras”⁵ (espécies folhosas, como por exemplo o Eucalipto), sendo caracterizadas pela sua elevada rigidez e que, por isso, é utilizado para a produção de papel corrugado e papéis à prova de gordura, como por exemplo, papel de cozinha (Sixta, 2008). De acordo com BREF *Pulp & Paper* (2015), as pastas semi-químicas produzidas com base no processo NSSC, comparativamente com as pastas mecânicas, apresentam um rendimento inferior, mas uma qualidade do produto final superior.

3.3. Processos Químicos

A pasta de papel produzida mundialmente com recurso a processos químicos, constitui o volume mais significativo, representando cerca de 73% (cf. Figura 3.1 anterior).

A pasta é produzida através da cozedura da madeira, denominada por digestão, através de dois processos que se socorrem de reagentes distintos. O primeiro utiliza o sulfito (adiante designada

⁴ CTMP – *Chemical thermomechanical process*, na terminologia anglo-saxónica

⁵ *Hardwood*, na terminologia anglo-saxónica

por pasta de sulfito) e o segundo o sulfato, sendo este último comumente designado por processo *kraft* (adiante designada por pasta *kraft*) (Patt, Kordsachia & Suttinger, 2011).

Atualmente, a produção de pasta *kraft* constitui a grande maioria da produção mundial. De facto, a produção de pasta de sulfito, comparativamente à pasta *kraft*, decresceu significativamente, de 60% em 1925 para 20% em 1967 e para 9,2% em 1979, sendo de 6% em 2018 (CEPI, 2018).

De acordo com Stenius (2000), o crescimento da produção de pasta *kraft*, decorre das suas características, incluindo:

- Permite utilizar todos os tipos de madeira como matéria prima, incluindo as de baixa qualidade;
- As fibras que decorrem do processo são mais fortes e resistentes;
- O processo de recuperação de reagentes químicos e a valorização energética é mais simples e flexível;
- Permite uma economia de escala, o que se torna vantajoso em termos do mercado;
- Os riscos ambientais são mais baixos.

3.3.1. Pasta de Sulfito

A produção de pasta a partir do sulfito é um processo versátil, que permite obter uma pasta com fibras compridas e, conseqüentemente, um produto final de elevada qualidade. A produção de pasta de sulfito, com recurso a cálcio, começou a ser desenvolvida na segunda metade do século XIX, e durante um período extenso, foi o mais utilizado. No entanto, a partir da década de 50 do século passado, a utilização de outras bases e a substituição do cálcio constituiu um avanço significativo na produção de pasta de sulfito, uma vez que as especificidades da base utilizada determinaram o tipo de processos de recuperação química e energética do sistema, bem como os consumos de água.

Deste modo, o uso de bases de cálcio tornou-se obsoleto pelo facto de não permitir a recuperação química, ao contrário da utilização de bases como magnésio que é, atualmente, a escolha mais frequente no que respeita à produção de pasta de sulfito (Smook, 2003; Comissão Europeia, 2015).

As pastas de sulfito são normalmente produzidas a pH ácido, sendo, no entanto, possível ajustar-se a dosagem e composição dos químicos de modo a possibilitar a utilização de uma faixa mais ampla de pH. O processo utiliza sempre dióxido de enxofre (SO₂) e uma base que pode ser cálcio (Ca²⁺), magnésio (Mg²⁺), sódio (Na²⁺) ou amónia (NH₄⁺). As pastas de sulfito perfazem menos de 10% da produção mundial de pasta, devido à sua inconsistência relativamente à qualidade do produto final. No entanto, podem ter diversas aplicabilidades devido à flexibilidade na sua produção (Patt, Kordsachia & Suttinger, 2011)

De acordo com BREF *Pulp & Paper* (2015), os tipos de subprocessos associados à produção de pasta de sulfito podem ser distinguidos com base na tecnologia utilizada e respetivo pH associado ao processo e, também, com base no tipo de pasta de sulfito produzida. A pasta de sulfito pode ser utilizada para fabricar outros produtos para além do papel, nomeadamente

produtos associados à indústria têxtil e indústria química. Relativamente à produção de papel, a pasta de sulfito é geralmente produzida através de dois subprocessos:

- Sulfito ácido – Geralmente o mais utilizado, este subprocesso está associado a valores de pH entre 1 e 2,5, cujas bases utilizadas são geralmente de magnésio ou cálcio. Este tipo de subprocesso está geralmente associado à produção de papel *Tissue*, papel de impressão e papel especial;
- Bissulfídico – Significativamente menos utilizado, este subprocesso está associado a uma faixa de valores de pH mais elevados, entre 3 - 5, cuja base utilizada é magnésio. A aplicabilidade deste processo está restrita à produção de papel de impressão.

3.3.2. Pasta Kraft

No processo *kraft*, o mais utilizado mundialmente na produção de pasta de papel, a digestão é o principal processo fabril. Este processo utilizado para a produção de pasta, que ocorre em meio alcalino, é materializado através do cozimento das aparas de madeira com recurso a uma solução contendo compostos químicos ativos, nomeadamente hidróxido de sódio (NaOH) e sulfato de sódio (Na₂S), a altas temperaturas (entre 150 a 170°C) e sob pressão, designada por licor branco, que irá separar as fibras de celulose da lenhina (Sainlez & Heyen, 2013; Cabrera, 2017).

Apesar de ser a principal etapa da produção de pasta, a cozedura das aparas da madeira não é suficiente para alcançar valores de Índice Kappa⁶ reduzidos. Após a cozedura é possível obter-se números Kappa numa faixa entre 14 a 22, sendo que não é conveniente atingirem-se números inferiores a estes, sem posterior deslenhificação por O₂, uma vez que o cozimento excessivo das aparas pode causar uma maior degradação das fibras de celulose, traduzindo-se numa redução no rendimento da madeira na digestão e na perda de qualidade da pasta (Comissão Europeia, 2015). Após o cozimento, e dependendo da qualidade final da pasta pretendida, pode-se recorrer, individualmente ou em simultâneo, a dois processos distintos:

- Deslenhificação por O₂ (quando implementado, este processo ocorre durante a fase de lavagem da pasta);
- Branqueamento.

A deslenhificação por O₂ é uma etapa opcional na produção de pasta de papel, que tem como objetivo permitir a redução complementar da concentração de lenhina presente na pasta e, também, o aumento da eficiência do processo de branqueamento.

O processo seguinte diz respeito ao branqueamento, podendo ser materializado através de vários agentes químicos, incluindo o cloro, dióxido de cloro, peróxido de hidrogénio e ozono (Ekstrand, et al., 2013).

⁶ Índice/número Kappa – Medida da lenhina residual presente na pasta. Amplamente utilizado para determinação do parâmetro inverso, a deslenhificação da pasta. Escala de 1 – 100, sendo valores mais baixos associados a menores concentrações de lenhina na pasta (Fernandes, 2007).

O documento BREF *Pulp & Paper* (2015), refere que a fase de branqueamento tem o propósito de aumentar a qualidade da pasta produzida em relação aos níveis de limpeza, força e brilho. Quando crua, o brilho da pasta é inferior a 30% ISO⁷, podendo atingir, após o branqueamento, valores iguais ou superiores a 88% ISO, reduzindo também o número Kappa para menos de uma unidade. Como referido anteriormente, quando da presença de uma deslenhificação modificada (alongada) durante o cozimento ou por oxigénio, a necessidade de cloragem no branqueamento diminui, diminuindo igualmente a carga específica de compostos organoclorados presentes no efluente desta fase.

Atualmente, o método mais utilizado para efetuar o branqueamento é o ECF (nomenclatura anglo-saxónica para *elemental chlorine free*) através da aplicação de dióxido de cloro⁸ (ClO₂) e peróxido de hidrogénio (H₂O₂). No entanto, importa referir que começa também a ser amplamente utilizado o método TCF (nomenclatura anglo-saxónica para *total chlorine free*) (Comissão Europeia, 2015). O branqueamento por ECF é tanto mais eficiente quanto mais ClO₂ é utilizado no processo, produzindo efluentes com elevadas concentrações de cor e compostos organoclorados (AOX) cujo impacte no ambiente é negativo (Gordon & Rosenblatt, 2005). Uma sequência típica de branqueamento numa fábrica de pasta *kraft* pode incluir os seguintes estágios:

- O – Aplicação de oxigénio;
- D – Aplicação de dióxido de cloro;
- EO – Extração alcalina reforçada com oxigénio;
- EP – Extração alcalina reforçada com peróxido de hidrogénio;
- EOP – Extração alcalina reforçada com oxigénio e peróxido de hidrogénio.

Na figura seguinte apresenta-se um diagrama simplificado do processo produtivo da pasta *kraft*.

⁷ Brilho do papel – Unidade definida pela ISO 2470-1 (Sappi North America, 2012).

⁸ O dióxido de cloro é produzido em unidades SVP-Lite, a partir de clorato de sódio.

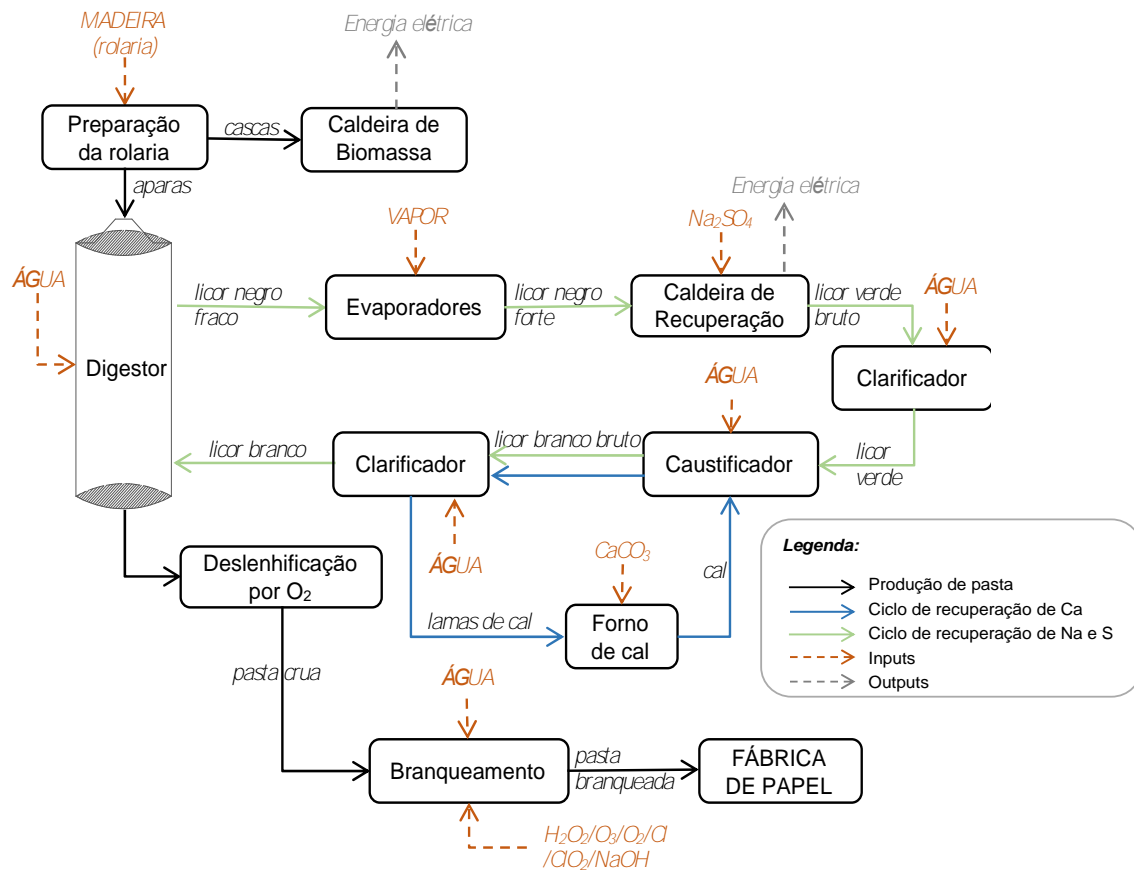


Figura 3.2 | Diagrama simplificado de uma fábrica de pasta de papel kraft.

[Adaptado de (Fernandes, 2007), (Barneto, Vila & Ariza, 2011), (Patt, Kordsachia & Suttinger, 2011) e (Asano, Leverenz & Tsuchisashi, 2007)].

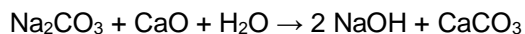
Recuperação de químicos associados ao Processo Kraft

Por razões económicas, as fábricas mais recentes, que se socorrem do processo *kraft*, possuem sistemas eficientes de recuperação de alguns dos produtos químicos utilizados no processo, nomeadamente no que se refere ao sódio e ao cálcio. De facto, as perdas químicas, contabilizadas em sulfato de sódio, equivalem a cerca de 10% (10 a 20 kg por tonelada de pasta produzida), sendo possível a recuperação de 90% da totalidade de sulfato de sódio introduzido no processo (Patt, Kordsachia & Suttinger, 2011).

O licor negro, proveniente do cozimento das aparas e que contém a lenhina, que foi separada das fibras celulósicas, é primeiramente evaporado de modo a obter-se um licor concentrado a 25-28%, que é posteriormente encaminhado para uma caldeira de recuperação onde é submetido à queima com adição de uma solução sulfato de sódio (Na_2SO_4) (Krotscheck & Sixta, 2008).

No fundo da caldeira é formada uma massa líquida composta principalmente por carbonato de sódio e sulfeto de sódio, designada por *smelt* que, ao ser dissolvida, passa a designar-se por licor verde (Navigator Pulp Setúbal S.A., 2018).

De acordo com Patt, Kordsachia & Suttinger (2011), a caustificação ocorre após a formação do licor verde, sendo necessário converter o carbonato de sódio a hidróxido de sódio através da adição de cal no caustificador, de acordo com a equação seguinte:



O carbonato de cálcio formado é separado do licor branco após a caustificação, e é lavado para reduzir perdas químicas acentuadas, uma vez que nesta etapa são necessários cerca de 250 kg de cal por tonelada de pasta produzida. Assim, as lamas de cal, com elevadas concentrações de carbonato de cálcio, são requeimadas no forno de cal (Krotscheck & Sixta, 2008; Patt, Kordsachia & Suttinger, 2011). Os ciclos de recuperação de químicos estão representados na Figura 3.2 anterior.

4. Uso da água na indústria da pasta e do papel

A indústria da pasta e do papel é reconhecida como uma grande utilizadora de água, apesar do consumo ter diminuído em cerca de 90% ao longo das últimas três décadas. Esta tendência crescente de redução do consumo de água por unidade de produção teve como principais forças motrizes três fatores: a legislação ambiental em vigor, o custo da energia e a valorização crescente do recurso água (Blanco, Hermosilla & Negro, 2015).

Para além de todas as funções desempenhadas indiretamente pela água no processo industrial, esta é também utilizada como um elemento essencial na produção direta de pasta e de papel, no transporte da matéria prima e de químicos nas diferentes etapas de produção, incluindo: cozimento; produção de pasta; branqueamento; remoção de tinta; lavagem; refinação; limpeza e moldagem. Adicionalmente, é também utilizada nos processos de diluição associados ao doseamento de químicos, refrigeração dos processos, limpeza de equipamento, selagem de bombas e produção de vapor (Comissão Europeia, 2015).

No que respeita ao consumo de água fresca na indústria de pasta e de papel na Europa (expressa por tonelada de pasta/papel produzido), e que se apresenta na figura seguinte, verifica-se que os valores diferem significativamente, consoante o processo de produção de pasta e o tipo de papel produzido.

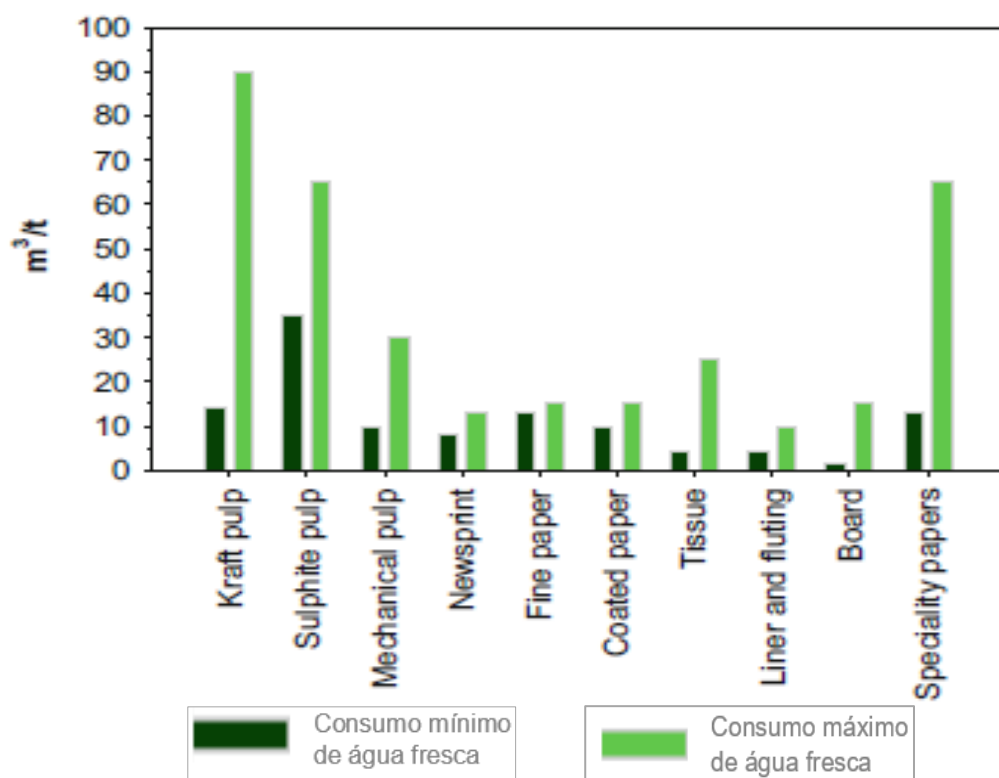


Figura 4.1 | Valores de consumo mínimo e máximo de água fresca nas indústrias de pasta e papel.

[Adaptado de Blanco, Hermosilla & Negro (2015)].

Considerando a informação vertida na figura anterior, o intervalo de consumo de água fresca na produção de pasta é de 9 a 90 m³/ t (com um valor médio de 30 m³/ t), e na produção de papel de 1,5 a 65 m³/t, (com um valor médio de 10 m³/t). Os valores de consumo de água fresca mais elevados estão geralmente associados à produção de pasta *kraft* branqueada.

Relativamente a Portugal, de acordo com a CELPA (2018), a utilização de água por tonelada produzida tem decrescido de forma consistente nos últimos anos. Tal como se pode verificar na figura seguinte, desde 2009 que o consumo de água por tonelada produzida decresceu em cerca de 24%. Em 2018, a captação total de água foi de aproximadamente 100 milhões de m³.

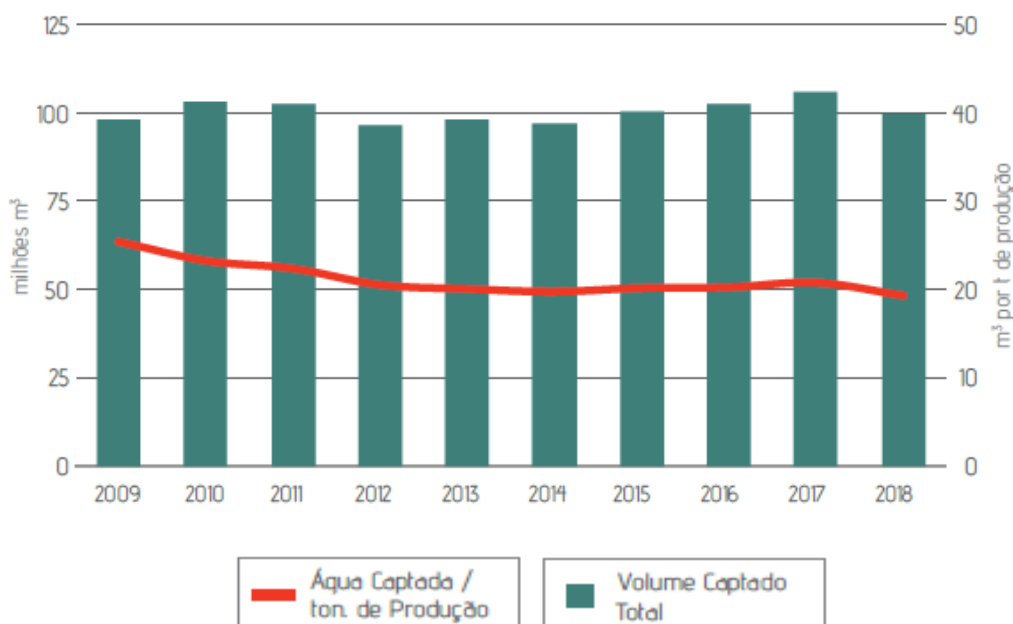


Figura 4.2 | Utilização de água por tonelada de pasta produzida e volume de água captada.

[Adaptado de CELPA (2018)]

A proveniência da água a utilizar varia consoante a qualidade necessária para cada um dos processos envolvidos na produção de pasta e da manufatura do papel. Deste modo, a água a utilizar pode ser água fresca, ou reciclada a partir de determinadas fases da produção (normalmente dos processos de manufatura do papel para ser reutilizada na produção) (Gavrilescu, Teodosiu & Lupu, 2008).

No que concerne à produção de papel, a utilização de água está, por norma, associada a três fases distintas:

- Transporte da pasta e solvente de químicos e aditivos;
- Limpeza e lavagem da máquina de papel – chuveiros nas zonas de formação da tela de papel e de “pré-secaria” (compressão);
- Refrigeração e selagem de bombas.

Na figura seguinte, são apresentados os processos mais consumidores de água fresca, e respetiva distribuição percentual ao longo das várias etapas na produção da pasta e de papel. Geralmente, a etapa responsável pelo maior consumo de água é a de branqueamento. Por outro

lado, as etapas associadas ao menor consumo de água fresca são as fases de preparação de aditivos e refrigeração (Comissão Europeia, 2015).

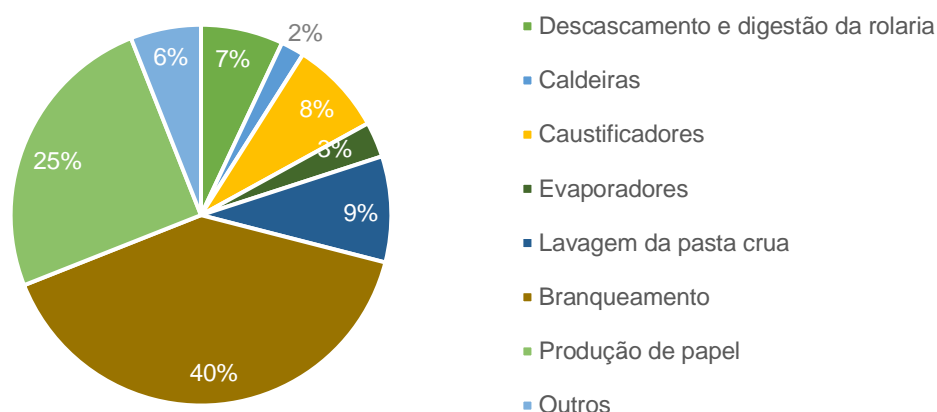


Figura 4.3 | Distribuição do consumo de água fresca associado a cada fase da produção da pasta e papel. [Adaptado de (Asano, Leverenz & Tsuchisashi, 2007) e (Olejnik, 2011).

A água fresca a ser utilizada deverá garantir o cumprimento dos parâmetros de qualidade exigidos, consoante o tipo de processo e etapa de produção. Adicionalmente, a elevada exigência de qualidade da água fresca é também determinada pelos fornecedores de equipamento, com o objetivo de assegurar o funcionamento eficiente destes. Na tabela seguinte, são apresentados os limites de valores dos vários parâmetros a controlar, relativos a várias fases, que a água fresca deverá cumprir para produção de pasta *kraft* branqueada.

Entre os parâmetros críticos a serem considerados inclui-se a alcalinidade e a dureza, pelo facto de potenciarem a formação de incrustações nos equipamentos mecânicos e circuitos de água, e agregados e depósitos de matéria coloidal, que contribuem para um decréscimo de qualidade do produto final. Por outro lado, a sílica também pode contribuir para a formação de incrustações e de odores. Adicionalmente, a presença e acumulação de microrganismos nos circuitos de água, com formação de biofilmes, potenciam a formação de odores (Blanco, Hermosilla & Negro, 2015).

De acordo com Cabrera (2017), fatores como o estado do mercado e as exigências ambientais têm vindo a pressionar a indústria da pasta de papel a reutilizar efluente tratado, isto é, convergir para a obtenção de circuitos fechados de água. No entanto, a reutilização da água de processo está fortemente limitada pela acumulação de matéria dissolvida, proveniente da matéria-prima (madeira ou papel reciclado), e dos reagentes químicos utilizados, pelo que é um dos principais desafios que a indústria da pasta de papel enfrenta. Os principais problemas associados à reutilização de água de processo com qualidade inferior à desejável, incluem a formação de depósitos de matéria sólida, abrasão e, ou corrosão dos circuitos hidráulicos e equipamentos e entupimentos (Blanco, Hermosilla & Negro, 2015).

Tabela 4.1 | Valores limite relativos aos parâmetros que a água fresca terá de cumprir para ser utilizada nas diferentes fases de produção.

Parâmetro	Arrefecimento	Caldeira de aquecimento ⁹	Selagem	Produção de pasta kraft branqueada
pH (Escala de Sorensen)	6,9 – 9	8,5 – 9,5	> 7	6-10
SST (mg/L)	100	–	-	10
SDT (mg/L)	500	–	1000	300
Condutividade (mS/cm)	–	–	2	–
Cl⁻ (mg/L)	–	–	–	200
Turvação (NTU)	50	–	–	40
Cor (PCU)	–	–	–	10
CQO (mg/L)	75	–	–	–
CBO₅ (mg/L)	25	–	–	–
COT (mg/L)	–	–	–	–
Dureza (mg CaCO ₃ /L)	650	0,3 – 0	200	100
Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L)	350	–	–	75
Amoníaco - N (mg/L)	1	–	–	–
PO₄³⁻ (mg/L)	4	–	–	–
HCO₃⁻ (mg/L)	24	–	–	–
NO₃⁻ (mg/L)	–	–	–	–
Si (mg SiO ₂ /L)	50	–	–	50
Cu (mg/L)	–	0,05 – 0,01	–	–
Fe (mg/L)	–	0,10 – 0,01	–	0,1
Mn (mg/L)	–	–	–	0,05

Adaptado de Blanco, Hermosilla & Negro (2015).

⁹ Valores dependentes da pressão. Os mais restritivos correspondem a 15-20 x 10⁷ Pa.

5. Efluentes provenientes do processo *Kraft*

A indústria da pasta de papel é uma grande utilizadora de água fresca e, conseqüentemente, responsável por descarregar volumes significativos de efluente nos meios recetores. As características do efluente gerado dependem do tipo de processo fabril associado. No âmbito industrial, a indústria da pasta de papel, relativamente ao volume de efluente produzido, é apenas superada pelas indústrias químicas e de metais primários (Ashrafi, Yerushalmi & Haghightat, 2015).

Para além do volume significativo de efluente produzido, as indústrias da pasta de papel contribuem para a emissão de poluentes no meio recetor. Esta carga de diversos poluentes presentes nos efluentes gerados, provenientes das várias etapas de fabrico da pasta *kraft*, pode ser reduzida através da adoção de medidas de otimização do processo inseridas num âmbito de gestão integrada. Como tal, a Comissão Europeia descreve no BREF P&P, documento de referência para a produção de pasta de papel, papel e cartão, as melhores técnicas disponíveis a serem adotadas pelas indústrias. Adicionalmente, há uma tendência crescente, por parte das próprias indústrias e outros *stakeholders*, em desenvolver estudos com o objetivo de procurar reduzir as cargas poluentes dos efluentes gerados durante todo o processo (Kamali & Khodaparast, 2014).

5.1. Caracterização geral dos efluentes

A caracterização qualitativa dos efluentes produzidos inclui, geralmente, matéria orgânica (lenhina) e inorgânica, halogénios orgânicos adsorvíveis (AOX), cor e metais pesados, e deverão ser devidamente geridos e tratados por forma a procurar minimizar os impactos negativos no meio recetor. Uma fração dos poluentes provenientes das etapas de produção de pasta *kraft* branqueada são de difícil remoção, sendo frequentemente designados como compostos recalcitrantes ou refratários. Conseqüentemente, a caracterização detalhada dos efluentes produzidos é um fator crucial a ter em consideração, uma vez que condiciona diretamente a eficiência do processo de tratamento (Hubbe, et al., 2016).

De acordo com Cabrera (2017) a produção de pasta com recurso ao processo *kraft* pode ser dividida em quatro etapas principais:

- Preparação da matéria-prima;
- Produção de pasta através de sistemas parcialmente fechados com recuperação de químicos e energia;
- Branqueamento da pasta;
- Tratamento dos efluentes produzidos.

A tabela seguinte resume os vários poluentes associados aos efluentes gerados em cada uma das etapas de produção de pasta.

Tabela 5.1 | Caracterização das várias etapas do processo de fabrico de pasta e poluentes associados.

Etapa	Origem do efluente	Poluentes associados	Contributo de cada etapa para o volume total de efluente produzido (%)*
<i>Preparação da rolaria</i>	A madeira é cortada em aparas e levada para o cozimento	SST, CBO, detritos e fibras	5
<i>Processo de digestão</i>	Cozimento das aparas de madeira. O licor negro é constituído por químicos do cozimento, lenhina e outras fibras de madeira.	CQO, CBO, COV, Cor, resinas e ácidos gordos	3
<i>Lavagem da pasta</i>	Lavagem da pasta crua a montante da etapa de branqueamento	pH elevado (efluente alcalino), CQO, CBO, SST, SSD e cor (castanho escuro associado à pasta crua)	7
<i>Branqueamento da pasta</i>	Branqueamento com recurso a dióxido de cloro	Cor, CQO, compostos organoclorados (dioxinas, furanos, clorofenóis) e COV (acetona, diclorometano, clorofórmio, clorometano)	85

*Fonte: BREF P&P *Reference Document for the Production of Pulp, Paper and Board*, 2015.

O efluente gerado na etapa de preparação da rolaria, isto é, o corte da madeira em aparas, apesar de ser caracterizado por ter um teor significativo de sólidos em suspensão, CBO e fibras, é, do ponto de vista do tratamento, um efluente pouco complexo. Por outro lado, aos efluentes gerados nas outras etapas, está-lhes associado uma maior variabilidade de contaminantes e, conseqüentemente, a complexidade associada ao seu tratamento é mais significativa (Pokhrel & Viraraghavan, 2004).

Da análise da tabela anterior, verifica-se que os efluentes gerados apresentam uma composição heterogénea e que, independentemente da etapa de produção, contêm quantidades significativas de matéria orgânica. Adicionalmente, tendo em consideração o tipo de matéria-prima utilizada e processo, para além dos efluentes produzidos apresentarem comumente valores elevados de CQO e biodegradabilidade média a baixa, determinada pela razão CBO₅/CQO, também lhes estão associados mais de 200-300 tipos de compostos orgânicos e inorgânicos. Estes substratos poderão também incluir materiais orgânicos não-biodegradáveis, AOX, cor e compostos fenólicos (Kamali & Khodaparast, 2014).

Na tabela seguinte, são apresentadas as características típicas de efluentes provenientes da indústria produtora de pasta de papel e papel, bem como os contaminantes associados.

Tabela 5.2 | Características típicas dos efluentes provenientes da indústria produtora de pasta e de papel, relativas a várias etapas do processo.

Processos	pH	CQO (mg/L)	CBO ₅ (mg/L)	CBO ₅ /CQO	SST (mg/L)
Preparação da rolaria ¹⁰	7	1275	556	-	7150
Pasta termomecânica	4 – 4,2	3343 – 4250	-	-	330 - 510
Pasta química termomecânica ¹¹	7,4	7521	3000	-	350
Cozimento pasta kraft	13,5	1670	460	0,27	40
Operações de processamento da pasta ¹²	5,5	9065	2440	-	1309
Branqueamento ¹³	8,2	3680	352	-	950
Máquina de papel	6,5	1116	641	-	645
Produção integrada de pasta e papel	6,5	3791	1197	-	1241
Produção de pasta via papel reciclado	6,2 – 7,8	3380 - 4930	1650 - 2565	0,49 – 0,52	1900 - 3138

*Fonte: Kamali & Khodaparast (2014).

De acordo com Cabrera (2017), a preparação da madeira, a lavagem da pasta e o seu branqueamento são os processos que mais contribuem para a produção de efluente. Tendo em consideração que a etapa de branqueamento é responsável pela maioria do volume de efluente produzido, torna-se necessário avaliar detalhadamente as características do processo de branqueamento utilizado, por forma a procurar reduzir, por um lado, o volume de efluente gerado nesta etapa e, por outro, as cargas poluentes que lhe estão associadas.

Na tabela seguinte são apresentados dados relativos à constituição típica de um efluente proveniente do fabrico de pasta *kraft*, bem como as cargas poluentes associadas aos efluentes gerado em cada processo de produção.

¹⁰ Inclui operações de armazenamento da madeira, descascamento da madeira e corte em aparas.

¹¹ APMP, *Alkaline peroxide mechanical pulping*, na terminologia anglo-saxónica.

¹² Processamento da pasta, incluindo as operações de gradagem, lavagem e espessamento.

¹³ Combinação de fases de cloração e extração de alcalinidade.

Tabela 5.3 | Fontes de efluente e respectivas cargas poluentes associadas.

Etapa	Caudal	SST	CBO₅	AOX	CQO	N total	P total
Preparação da rolaria	2,5	4	2	0	5	0,2	0,02
Lavagem e gradagem	0,5	3	1	0	2	0,015	0,001
Branqueamento	31	2	10	1,2	35	0,075	0,047
Condensados	1	0	1	0	3	0	0
Outros	3	4	4	0	10	0,002	0,007
Total	38	13	18	1,2	55	0,3	0,075

Unidades: Caudal em m³/ADt¹⁴; SST, CBO₅, AOX, CQO, N e P em kg/ADt.

*Fonte: BREF P&P Reference Document for the Production of Pulp, Paper and Board, 2015, e Pokhrel & Viraraghavan (2004). Adaptado de Cabrera (2017).

Relativamente à presença de cor nos efluentes provenientes de indústria papelreira, esta é potenciada pela presença de lenhina e substâncias derivadas. Dependendo da etapa e do tipo de processo aplicado, o valor de cor presente no efluente pode chegar a valores de 5000 Pt-Co. Relativamente ao pH dos efluentes produzidos, este parâmetro é também fortemente afetado pela natureza do processo, podendo variar entre valores fortemente ácidos, aproximadamente 2,5 no fabrico de pasta de sulfito, até valores muito básicos, aproximadamente 11,6 no interior dos digestores (Ashrafi, Yerushalmi & Haghighat, 2015).

5.2. Efluentes provenientes do branqueamento de pasta kraft

Como já foi referido, os efluentes provenientes do processo de branqueamento de pasta kraft apresentam quantidades de substâncias orgânicas e inorgânicas variáveis, mas a fração orgânica representa, normalmente, cerca de um terço. A matéria orgânica dissolvida inclui uma variedade de compostos provenientes da matéria-prima utilizada e, também, de compostos formados ao longo do processo produtivo, nomeadamente lenhina residual, hemicelulose e extratáveis (Dahl, 2008).

O impacto do tipo de madeira utilizada nas características qualitativas do efluente, pode ser avaliada através da comparação entre efluentes branqueados provenientes da utilização de pasta de madeira macia (*softwood*) e da utilização de madeira dura (*hardwood*), sendo que os primeiros apresentam, tendencialmente, valores de CQO e cor mais elevados. Os compostos responsáveis pela presença de cor no efluente incluem fragmentos de lenhina de alto peso molecular, caracterizados por uma baixa biodegradabilidade (Herstad & Basta, 1997).

De acordo com Dahl (2008) e Cabrera (2017), foram realizados estudos que procuraram comparar efluentes provenientes da utilização de madeira macia (*softwood*) e de eucalipto,

¹⁴ ADt, *Air Dry tone* (tonelada produzida em peso seco), 10% água e 90% pasta seca, na terminologia anglo-saxónica.

relativamente aos parâmetros AOX, CQO, CBO₅ e cor, e como é que estes variam com os diferentes tipos de produção de pasta (produção convencional de pasta branqueada e produção de pasta branqueada com deslenhificação com oxigénio). Os resultados obtidos indicaram que, tendencialmente, ambos apresentam valores de AOX semelhantes e que, em ambos os casos, os valores de AOX foram mais elevados para a produção de pasta branqueada convencional, comparativamente à produção de pasta branqueada com deslenhificação com oxigénio. Os valores de CQO da pasta branqueada proveniente da utilização de madeira macia (*softwood*) são significativamente diferentes dos provenientes de utilização de eucalipto, uma vez que esta última é, geralmente, mais biodegradável.

Os dados relativos a descargas de efluentes tratados nos meios recetores, baseados na informação disponibilizada pela União Europeia e abrangendo a generalidade das indústrias produtoras de pasta *kraft* da Europa, são apresentados na tabela seguinte.

Tabela 5.4 | Valores médios reportados anualmente, de cargas poluentes presentes nos efluentes descarregados pelas indústrias produtoras de pasta *kraft* dentro da União Europeia.

	Caudal	SST	AOX	CQO	N total	P total ¹⁵
<i>Pasta kraft crua</i>	14 - 82	0,02 – 3	-	1,2 - 23	0,01 - 1	0 – 0,05
<i>Pasta kraft branqueada</i>	20 - 94	0,015 - 7	0 – 0,3	5- 20 ¹⁶ 7,5 - 42 ¹⁷	0,01 – 0,6	0,01 – 0,6

Unidades: Caudal em m³/ADt; SST, AOX, CQO, N e P em kg/ADt.

*Fonte: BREF P&P Reference Document for the Production of Pulp, Paper and Board, 2015.

De acordo com o documento de referência para a produção de pasta, papel e cartão, BREF P&P (2015) há alguns indicadores importantes no que se refere às características dos efluentes produzidos na etapa de branqueamento da pasta crua, nomeadamente:

- Grau de deslenhificação da pasta crua;
- Características do processo de branqueamento;
- Características dos mecanismos de lavagem da pasta crua;
- Brilho desejado após branqueamento;
- Consumo de reagentes e de água fresca.

O Índice Kappa assume um papel importante como parâmetro de controlo, na medida em que permite determinar a quantidade de lenhina presente na pasta. Quanto maior for o Índice Kappa,

¹⁵ O eucalipto contém níveis mais elevados de fósforo comparativamente a outras espécies utilizadas. O nível médio descarregado no efluente poderá ir até 0,12 kg P total/ADt.

¹⁶ Emissões de pasta *kraft* proveniente do eucalipto.

¹⁷ Emissões de pasta *kraft* proveniente de outras *hardwood* e *softwood*.

maior o teor de lenhina presente na pasta e, conseqüentemente, será necessário a utilização de maior quantidade de reagentes químicos, o que se repercute em maiores cargas poluentes presentes no efluente gerado. No entanto, se o processo de cozimento conduzir a um Índice Kappa muito baixo, o rendimento da pasta produzida, bem como as suas propriedades físicas, serão significativamente inferiores (Blanco, Hermosilla & Negro, 2015).

Como tal, de acordo com Cabrera (2017), os valores de CQO totais estão diretamente dependentes do valor inicial do Índice Kappa, uma vez que este é representativo do teor de lenhina presente na pasta. Os compostos que contribuem para o Índice Kappa na madeira macia (*softwood*) e na madeira dura (*hardwood*) (especialmente eucalipto), diferem significativamente. No primeiro caso o Índice Kappa é maioritariamente representativo da lenhina, enquanto que no segundo, principalmente o eucalipto, os ácidos hexanurônicos materializam o maior contributo.

Na tabela seguinte, são apresentados dados relativos às faixas de valor do Índice Kappa alcançáveis, bem como a carga de CQO associada, para várias tecnologias de deslenhificação.

Tabela 5.5 | Faixa de Índices Kappa alcançáveis com recurso a diferentes tecnologias de deslenhificação e cargas de CQO estimadas no efluente.

Tecnologia de deslenhificação	Índice Kappa		Estimativa da carga de CQO proveniente do branqueamento ¹⁸ (kg/t de pasta)	
	Hardwood	Softwood	Hardwood	Softwood
Cozimento convencional	14 - 22	30 - 35	28 - 44	60 - 70
Cozimento convencional + deslenhificação com oxigénio	13 - 15	18 - 20	26 - 30	36 - 40
Cozimento modificado/extensivo	14 - 16	18 - 22	28 - 32	36 - 44
Cozimento modificado/extensivo + deslenhificação com oxigénio	8 - 10	8 - 12	16 - 20	16 - 24

*Fonte: BREF P&P Reference Document for the Production of Pulp, Paper and Board, 2015. Adaptado de Cabrera (2017).

No que concerne à composição química dos efluentes provenientes do processo de branqueamento, é importante destacar os dois tipos principais de métodos de branqueamento utilizados: ECF (*Elemental chlorine free*) e TCF (*Totally chlorine free*). O método ECF domina o mercado da pasta química, visto ser o mais utilizado na produção de pasta *kraft* branqueada. A este processo de branqueamento está associada a presença de variados compostos presentes no efluente gerado, nomeadamente subprodutos provenientes da degradação da lenhina, que são comumente considerados como precursores dos compostos clorados. Outros compostos

¹⁸ Não considerando as perdas no processo de lavagem da pasta.

igualmente presentes nos efluentes provenientes do processo de branqueamento, incluem derivados da madeira, nomeadamente, resinas e ácidos gordos (Smook, 2003).

Processos de branqueamento baseados em compostos clorados são responsáveis pela produção de efluente com quantidades significativas de uma grande variedade de poluentes, nos quais se incluem, por exemplo, clorofenóis, AOX, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e dioxinas (Kamali & Khodaparast, 2014).

Consequentemente, desenvolveram-se tecnologias alternativas de branqueamento da pasta, os métodos ECF e TCF, como alternativa ao processo de branqueamento à base de cloro, permitindo reduzir significativamente a formação de compostos clorados. Adicionalmente, permitiu reduzir também as cargas de AOX presentes nos efluentes gerados em cerca de 48 - 65% (Kostamo, Holmbom & Kukkonen, 2004).

De acordo com Cabrera (2017), no âmbito da caracterização dos efluentes, é necessário ter em consideração a distribuição do peso molecular dos compostos neles presentes. A importância desta determinação decorre do facto da remoção dos compostos com baixo peso molecular ser significativamente superior, nos processos de tratamento biológico. No entanto, os efluentes provenientes da produção de pasta *kraft* branqueada apresentam variações significativas no que respeita ao peso molecular, que depende de fatores como as características da matéria prima utilizada, isto é, o tipo de madeira, e do processo de branqueamento utilizado. O peso molecular médio da matéria orgânica presente no efluente associado à produção pasta *kraft* branqueada, produzida a partir do eucalipto (*hardwood*), é significativamente inferior comparativamente aos efluentes associados à produção de pasta a partir do pinheiro (*softwood*) (Comissão Europeia, 2015).

Em termos da emissão de poluentes, a grande preocupação da indústria decorre da presença de AOX e de cor nos efluentes provenientes da produção de pasta de papel, que são devidas, maioritariamente, à presença de lenhina e os seus derivados a partir dos processos de digestão, branqueamento e recuperação de químicos (Garg & Tripathi, 2011).

A cor pode, potencialmente, contribuir para a diminuição da capacidade fotossintética das algas presentes no meio recetor e, consequentemente, diminuir a concentração de oxigénio presente no mesmo. A degradação da lenhina e dos seus derivados é difícil devido às fortes ligações covalentes carbono-carbono, e consequentemente, os processos biológicos convencionais não são eficientes na remoção da cor destes efluentes (Ragunathan & Swaminathan, 2004).

A presença de AOX nos efluentes da produção de pasta deve-se, na maioria das situações, aos compostos de cloro, presentes na fase de branqueamento, que reagem com a lenhina residual formando poluentes orgânicos persistentes (POP), como dioxinas e furanos, que também são responsáveis pelas concentrações elevadas de CQO e CBO presentes no efluente (Virikutyte, 2017).

5.3. Efeitos no meio recetor

As altas cargas orgânicas e teor de sólidos nos efluentes gerados provocam efeitos adversos variados nos meios aquáticos, tais como: impacte nas comunidades bentónicas locais e redução da concentração de oxigénio em áreas alargadas. Uma fração significativa dos poluentes provenientes das várias etapas de produção de pasta *kraft* branqueada são de difícil remoção do efluente. Muitos destes compostos têm efeitos adversos nos meios recetores, incluindo formação de escumas, efeitos tóxicos na fauna e flora e impacte visual na paisagem natural, principalmente pela forte presença de cor (Hubbe, et al., 2016).

Munkittrick, Servos & Van (1997) efetuaram estudos com efluentes provenientes da produção de pasta *kraft* branqueada e não branqueada, por forma a avaliar os seus efeitos nos organismos vivos. As conclusões retiradas foram:

- Evidência de disfunção hepática nas espécies piscícolas expostas (*Morone saxatilis*);
- Aumento de 20% da taxa de mortalidade dos indivíduos em estágio larvar, após 72 horas de exposição;
- Evidência de alterações dos ciclos reprodutivos, hipotrofia gonadal e depressão de características sexuais secundárias (Thompson, Swain & Forster, 2001).

Para além das emissões para os meios aquáticos, os processos de tratamento de efluente usados na indústria produtora de pasta e papel produzem lamas que, na ausência de tratamento adequado, poderão ter impactes ambientais. No caso particular da *The Navigator Company*, as lamas produzidas são valorizadas na agricultura e, ou na produção de energia, cumprindo com todas as regulamentações ambientais em vigor.

6. Tratamento dos efluentes proveniente do processo Kraft

Fatores como as preocupações ambientais relativamente ao uso de água fresca, expansão económica das indústrias da pasta e do papel, e regulamentações ambientais com referenciais de qualidade cada vez mais exigentes, têm contribuído para potenciar a importância de gerir corretamente os recursos hídricos, nomeadamente a eficiência do tratamento dos efluentes industriais. Neste âmbito, a reciclagem e reutilização de efluente tratado como água de processo, é considerado um fator-chave, por um lado, na redução do consumo de água fresca, e por outro, na redução do volume de efluente descarregado nos meios recetores. Como tal, o objetivo principal das estações de tratamento de água residual industrial (ETARI), consiste na remoção de contaminantes presentes nos efluentes, através de processos de natureza variada, nomeadamente físico-químicos, biológicos e/ou processos de tratamento integrados (Thompson, Swain & Forster, 2001).

De acordo com a Comissão Europeia (2015), a indústria da pasta e papel tem efetuado progressos significativos no que respeita ao tratamento dos efluentes produzidos, limitando as cargas poluentes afluentes aos meios recetores. No entanto, particularmente nas indústrias de grande dimensão, o volume de efluente tratado que é descarregado no meio recetor é muito significativo. Como tal, a redução das substâncias de difícil biodegradação, incluindo alguns aditivos químicos, a emissão de nutrientes (fósforo e azoto), passíveis de contribuírem para fenómenos de eutrofização nos meios recetores, e a descarga de sólidos suspensos e dissolvidos, continua a ser um desafio com o qual as indústrias da pasta e papel se deparam.

Na ausência de um tratamento adequado da água residual produzida, a sua descarga no meio recetor causaria vários efeitos adversos, nomeadamente a redução de oxigénio dissolvido, efeitos tóxicos na fauna e flora existente, introdução de cor, turvação, matéria coloidal e alterações na temperatura. Como tal, face a esta necessidade de reduzir a quantidade de poluentes emitidos para o efluente a tratar, a Comissão Europeia definiu no BREF P&P (*Best Available Techniques*), as melhores técnicas disponíveis a serem adotadas pelas indústrias da pasta de papel e papel (Comissão Europeia, 2015).

Contudo, os processos externos, incluindo o tratamento primário, tratamento secundário e, ou tratamento terciário, permanecem como sendo as principais operações e ou processos de tratamento adotados pelo setor, podendo dividir-se, de forma sucinta, entre operações físico-químicas e processos biológicos (Kamali & Khodaparast, 2014), que se resumem na tabela seguinte.

Tabela 6.1 | Descrição das principais etapas de tratamento de água residual.

Nível de tratamento	Descrição sumária
<i>Preliminar</i>	Remoção de sólidos de maiores dimensões, areias e gorduras, passíveis de afetarem negativamente as operações e tratamentos a jusante.
<i>Primário</i>	Remoção parcial de SST e matéria orgânica presentes na água residual.
<i>Primário avançado</i>	Potencia a remoção de SST e matéria orgânica, nomeadamente através de filtração ou adição de químicos.
<i>Secundário</i>	Remoção de matéria orgânica biodegradável (em solução ou em suspensão) e SST, através de processos biológicos.
<i>Secundário com remoção de nutrientes</i>	Remoção de matéria orgânica biodegradável (em solução ou em suspensão), SST, e nutrientes (azoto e, ou fósforo).
<i>Terciário</i>	Remoção de SST residuais (após tratamento secundário), geralmente materializado por operações de filtração. O processo de desinfecção do efluente íntegro, geralmente, esta fase de tratamento.
<i>Avançado</i>	Remoção de SST e SDT remanescentes após o tratamento biológico. Nível de tratamento associado à necessidade de reutilizar água residual tratada.

Adaptado de Metcalf & Eddy (2014).

Por outro lado, o tratamento da água residual pode ser materializado através de tecnologias com características distintas pelo que, a conceção de uma ETARI depende das características específicas do efluente bruto. No entanto o processo de tratamento deverá incluir, necessariamente, tratamento preliminar, primário e secundário (CEPI, 2018).

De acordo com Cabrera (2017), na generalidade das indústrias produtoras de pasta e papel, o tratamento dos efluentes produzidos inclui um tratamento primário, com o objetivo principal de remover matéria sólida presente, materializado normalmente através de uma operação de decantação ou flotação. Posteriormente, o efluente é sujeito a tratamento secundário, com o propósito de reduzir a quantidade de matéria orgânica presente, tipicamente com recurso à degradação biológica. Atualmente, algumas indústrias também procedem ao tratamento terciários dos efluentes, nomeadamente as que reutilizam e reciclam efluente tratado. O principal objetivo do tratamento terciário é afinar a qualidade final do efluente tratado, através da redução da toxicidade, sólidos suspensos e cor.

Nos capítulos seguintes resume-se o estado da arte relativamente ao conjunto de tecnologias (operações e processos), que têm vindo a ser utilizadas no tratamento dos efluentes provenientes da indústria da pasta de papel e, em particular, ao processo *kraft*.

6.1. Tratamento físico-químico

No que respeita ao tratamento de efluentes gerados pela indústria da pasta de papel, o recurso ao tratamento físico-químico é uma prática recorrente. Os processos físico-químicos têm como principal objetivo a remoção de sólidos suspensos e matéria flutuante, partículas coloidais, compostos tóxicos e cor. Geralmente, os processos físico-químicos são aplicados no contexto do tratamento preliminar, primário, ou terciário (Ashrafi, Yerushalmi & Haghghat, 2015).

Este tipo de tratamento inclui o conjunto de operações e processos que decorrem de variáveis físicas (por exemplo, operações de mistura, floculação, sedimentação e decantação, flotação, filtração, etc.) e de processos químicos (por exemplo precipitação através do doseamento de reagentes, adsorção, etc.) (Metcalf & Eddy, 2014).

6.1.1. Decantação e flotação

A eficiência dos processos de separação sólido-líquido está intrinsecamente associada às características do efluente bruto, e tem sido amplamente abordada na literatura disponível. De acordo com Ekstrand, et al. (2013), Hubbe, et al. (2016) e Kamali & Khodaparast (2014), a implementação de tecnologias que materializem operações de decantação e flotação aparentam estar dependentes do tipo de processo de produção de pasta. A otimização da velocidade de separação sólido-líquido, para além de contribuir para aumentar a eficiência do processo, torna-o economicamente mais atrativo para a indústria. Por outro lado, o recurso ao doseamento de reagentes, se por um lado potencia uma maior eficiência de remoção de sólidos por outro, introduz custos de exploração adicionais.

Ao efluente gerado na produção de pasta *kraft* estão associadas concentrações elevadas de sólidos suspensos e matérias flutuantes. Como tal, a existência de um tratamento primário, frequentemente materializado através das operações de decantação ou flotação, torna-se essencial para o tratamento do efluente bruto (Ashrafi, Yerushalmi & Haghghat, 2015).

De acordo com um estudo realizado por Thompson, Swain & Forster (2001) em fábricas de pasta e papel na Finlândia, o recurso a decantadores primários permitiu obter valores de remoção de sólidos suspensos totais superiores a 80%, com valores de carga hidráulica até 1,4 m³/m² h.

Em alternativa à decantação, a flotação por ar dissolvido (FAD) é também um processo eficiente na redução da concentração de sólidos suspensos presentes no efluente, sendo também frequentemente utilizada no tratamento da fase sólida, nomeadamente no espessamento de lamas. Quanto ao seu desempenho, uma unidade FAD convencional permite obter eficiências de remoção de sólidos suspensos totais entre 80 - 98%, mas também de contaminantes tais como partículas de tinta ou compostos lipofílicos. Adicionalmente, permite ainda a remoção de partículas orgânicas finas e dispersas (>0,2 µm), através da utilização de um polieletrólito adequado às características do efluente (Comissão Europeia, 2015).

6.1.2. Processos de coagulação/floculação e eletrocoagulação

Os processos de coagulação/floculação consistem no doseamento de sais metálicos com o objetivo de precipitar substâncias dissolvidas presentes no efluente e, também, de gerar flocos de maiores dimensões e conseqüentemente mais densos, potenciando desta forma a separação sólido-líquido (Metcalf & Eddy, 2014). Dependendo da natureza da matéria em suspensão presente no efluente, a separação sólidos/líquido através do recurso a uma operação de flotação, em alternativa a uma operação de sedimentação, pode permitir uma eficiência de remoção significativamente superior.

No tratamento dos efluentes da indústria da pasta de papel, este tipo de processos de tratamento tem sido utilizado por forma a procurar contribuir para a remoção de cor. Uma das características que potencia o recurso a este tipo de tecnologia, decorre do reduzido tempo de retenção, que se materializa em órgãos de relativa pequena dimensão e com baixo custo de investimento. Contudo, a sua utilização, determina, para além do consumo de reagente em quantidades significativas e do custo que lhes está associado, a formação de volumes significativos de lamas, com o concomitante custo de tratamento e transporte a destino final.

Apesar da aplicação de tratamentos terciários nas indústrias da pasta e papel não ser muito frequente, devido aos seus custos elevados, os processos de coagulação/floculação, quando devidamente aplicados, poderão materializar uma alternativa eficiente e economicamente viável. Um estudo realizado por Dilek & Gökçay (1994), examinou a eficiência do processo de coagulação na remoção de sólidos suspensos e CQO de efluentes provenientes de várias indústrias produtoras de pasta *kraft*. A eficiência de remoção de CQO variou entre 20 – 96%, dependendo das características do efluente e do processo de tratamento aplicado. A eficiência de remoção de cor foi de aproximadamente 80%, tornando a água residual tratada própria para reutilização (Ashrafi, Yerushalmi & Haghghat, 2015).

Outro estudo, realizado por Mansour, Ksentini & Elleuch (2007) tratou efluente proveniente de uma indústria de pasta e papel através da utilização de um processo de coagulação seguido de flotação, com o objetivo de avaliar a remoção de cor, sólidos suspensos e CQO. Foi utilizado um processo em regime descontínuo *batch* e outro em regime contínuo, tendo-se verificado que ambos foram eficientes na remoção de cor e sólidos suspensos, mas não demonstraram ser eficientes na remoção de CQO e CBO. Como tal, concluiu-se que estes processos deverão ser combinados com processos de tratamento biológico para a obtenção de resultados satisfatórios na remoção dos vários contaminantes.

Na tabela seguinte, são apresentados os resultados decorrentes de outros estudos, realizados por vários autores, relativamente às eficiências de remoção dos processos de coagulação/floculação de determinados compostos presentes nos efluentes de pasta *kraft*.

Tabela 6.2 | Eficiências de remoção obtidas através da utilização de diferentes agentes coagulantes e floculantes.

Descrição do processo	Origem do efluente	Parâmetro		Outros parâmetros			Referência
		CQO					
		Concentração inicial (mg/L)	Eficiência de remoção (%)	Tipo	Concentração inicial	Eficiência de remoção (%)	
Coagulação (Cloreto de alumínio) + Floculação (<i>starch-g-PAM-g-PDMC</i> ¹⁹) Doses ótimas, 871 mg/L de coagulante e 22 mg/L de floculante, a pH 8,35	Decantador primário	1358	-	Turvação	1209 NTU	95,7	Wang, Chen & Yu (2011)
				Lenhina	-	83,4	
Floculação (<i>polyDADMAC</i> ²⁰) Doses ótimas entre 0,2–2,2 mg/L	Decantador primário	2900	>90	SST	6000 mg/L	>90	Razali, Ahmad & Ariffin (2011)
				Turvação	4585 NTU	>90	
Floculação (Quitosana) Floculação (Policloreto de alumínio)	Decantador secundário	500-1800 ²¹	>80	Turvação	229 – 469 NTU	>85	Renault, et al. (2009)
			40 - 45			55 – 60	
Flotação ar dissolvido com adição de Coagulante (Sulfato de alumínio) + polímero orgânico	Decantador secundário	-	>90 (concentração final <100 mg/L)	-	-	-	Thoren, Wasenius & Sointio (1997)

¹⁹ Polímero natural modificado + *poly(2-methacryloyloxyethyl) trimethyl ammonium chloride*, na terminologia anglo-saxónica.

²⁰ *Polydiallyldimethylammonium chloride*, na terminologia anglo-saxónica.

²¹ Dependendo da altura do ano em que foi realizada a amostragem.

De acordo com o relatório efetuado pelo RAIZ²² (2018), a utilização de processos de coagulação/floculação como tratamento terciário não é considerado pelo BREF P&P (*Best Available Technology*) como sendo a abordagem mais eficiente e, conseqüentemente, verifica-se a existência de um número pouco significativo de indústrias a adotar estes processos a jusante do tratamento secundário. A Celulose Riograndense, uma indústria brasileira que produz pasta branqueada a partir do eucalipto (*hardwood*), é uma das poucas a adotar processos de coagulação/floculação (com recurso à adição de sulfato de alumínio) em tratamento terciário, para uma faixa de concentrações doseadas entre 600-800 mg/L. Os valores médios de concentrações de cor e CQO, à saída do tratamento secundário foram, respetivamente, 560 mgPt/L e 200 mg/L e, à saída do tratamento terciário, obtiveram-se concentrações médias de cor correspondentes a 180 mgPt/L e de CQO 70 mg/L, materializando-se em eficiências de remoção de 68% e 65%, respetivamente (RAIZ, 2018).

Como alternativa aos processos convencionais de coagulação/floculação, os processos eletroquímicos poderão permitir a obtenção de resultados mais interessantes. Na prossecução do processo de eletrocoagulação, com recurso a elétrodos de ferro ou alumínio, ocorrem três fases em simultâneo (com recurso a elétrodos de ferro):

- Oxidação eletrolítica na superfície do elétrodo;
- Formação de coagulantes na fase aquosa e desestabilização das partículas suspensas;
- Adsorção das partículas desestabilizadas nos coagulantes para a formação de flocos seguida de uma operação de separação sólidos-líquido materializada através de flotação, decantação ou filtração.

O mecanismo responsável pela produção de hidróxidos metálicos durante o processo de eletrocoagulação usando elétrodos de ferro envolve a formação de hidróxidos de Fe(II), seguidos da formação de hidróxidos coagulantes de Fe(III) através da oxidação dos hidróxidos de Fe(II). Os complexos de hidróxidos de Fe(III) removem poluentes através da atração electrostática, formando flocos de maiores dimensões e seguida de uma operação de separação sólidos-líquido (Wagle, Nawaz & Shipley, 2020).

Relativamente ao processo de eletrocoagulação, este pode contribuir para uma eficiência significativa de remoção de compostos orgânicos dissolvidos de alto peso molecular, e é geralmente considerado como uma operação viável na redução da cor (Kamali & Khodaparast, 2014). Na tabela seguinte, são apresentados os resultados decorrentes de alguns estudos, realizados por diversos autores, relativamente às eficiências de remoção dos processos de eletrocoagulação de determinados compostos presentes nos efluentes de pasta *kraft*.

²² O RAIZ, Instituto de Investigação da Floresta e do Papel, é um centro de investigação privado, sem fins lucrativos, que desenvolve as suas atividades com o objetivo da produção e transformação de conhecimento em produtos, tecnologia e serviços nos domínios da floresta, pasta, papel e bio refinarias de base florestal, sendo financiado maioritariamente pela The Navigator Company.

Tabela 6.3 | Eficiências de remoção obtidas através de processos de eletrocoagulação.

Descrição do processo	Origem do efluente	Parâmetro					Referência
		CQO		Outros parâmetros			
		Concentração inicial (mg/L)	Eficiência de remoção (%)	Tipo	Concentração inicial	Eficiência de remoção (%)	
Eletrocoagulação (Alumínio)	Decantador primário	2500	≈95	-	-	-	Shankar, Singh & Mondal (2013)
Eletrocoagulação (EC/Fe ⁰) – Flotação + degradação solar foto catalítica (UV/TiO ₂ /H ₂ O ₂)	Efluente bruto proveniente da operação de branqueamento	1310	88	-	-	-	Boroski, et al. (2008)
Eletrocoagulação (Alumínio)	Tratamento secundário (lagoas arejadas)	426	75	Lenhina	13 514 mg/L	80	Ugurlu, Gurses & Yalcin (2008)
				Fenóis	0,535 mg/L	70	
				CBO ₅	25,5 mg/L	70	
Eletrocoagulação (Ferro) ²³	Decantador primário	530	>60	CBO ₅	138 mg/L	>45	Wagle, Nawaz & Shipley (2020)
				Cor	650 mgPt/L	>95	
				Rácio Tanino/Lenhina	33 mg /L ácido tânico	>70	
				Rácio CBO ₅ /CQO	0,26	. ²⁴	

²³ Tempos de reação estudados: entre 10 e 30 minutos. Eléctrodo a operar a baixa densidade de corrente eléctrica (0,6 – 1,9 mA/cm²). O valor ótimo, determinado experimentalmente, para a remoção de poluentes foi de 1,5 mA/cm² e tempo de reação de aproximadamente 25 minutos.

²⁴ Aumento do Índice de biodegradabilidade (CBO₅/CQO) para 0,41 após o processo de eletrocoagulação.

De acordo com o relatório efetuado pelo RAIZ (2018), os processos de eletrocoagulação, comparativamente aos processos convencionais de coagulação/floculação, apresentam como principais vantagens o menor consumo de reagentes químicos e uma menor formação de lamas. Adicionalmente, avaliou-se a alternativa de recorrer a processos de eletrocoagulação, para remoção de cor do efluente final do Complexo Industrial de Setúbal (CIS). O resultado obtido através da utilização de elétrodo de ferro correspondeu a uma percentagem de remoção de 93% (valor paramétrico final correspondente a 70 mgPt/L). Por outro lado, a utilização de elétrodo de alumínio permitiu obter um efluente com um valor paramétrico de 57 mgPt/L, associado a uma eficiência de remoção de cor de 94%. Adicionalmente, o recurso a uma operação de coagulação/floculação convencional, seguida de eletrocoagulação, apresentou-se também como uma alternativa eficiente na remoção de cor do efluente final, permitindo a obtenção de eficiências de remoção da ordem dos 91%.

Os processos de eletrocoagulação podem ser considerados como tecnologias eficientes, no que respeita ao tratamento de efluentes provenientes da indústria de pasta e papel. De acordo com Kamali & Khodaparast (2014), a maior eficiência dos processos eletroquímicos relativamente à remoção de matéria orgânica, está associada a compostos de maior peso molecular.

Alguns estudos efetuados recentemente apontam para benefícios na combinação de processos de coagulação/floculação com processos de eletrocoagulação, com o constrangimento de exigir custos operacionais mais elevados. Por outro lado, o parâmetro condutividade poderá apresentar-se como limitante no que diz respeito à eficiência do processo de eletrocoagulação, uma vez que para que o processo seja razoavelmente eficiente a condutividade do efluente tem de ser elevada. Todavia, considerando que os efluentes provenientes da produção de pasta de papel apresentam valores significativos de condutividade, este não será, à partida, um fator limitante (Hubbe, et al., 2016).

Um estudo realizado por Eskelinen, Kurniawan & Sillanpaa (2010), pretendeu avaliar a possibilidade de recorrer a um processo de tratamento por precipitação química, no tratamento do efluente bruto proveniente da produção de pasta *kraft* branqueada. O estudo demonstrou que a adição de óxidos de cálcio, a uma concentração de 5 g/L, repercutiu-se num aumento da eficiência de remoção CQO em mais de 90% no tratamento de jusante.

Tendo em consideração a literatura consultada, no que concerne à utilização de processos de coagulação/floculação e eletrocoagulação no tratamento de efluentes provenientes da produção de pasta *kraft*, é possível concluir que estes representam uma alternativa viável e um domínio de aplicabilidade abrangente. No entanto, apesar dos valores obtidos relativos à eficiência de remoção de cor e sólidos suspensos totais serem favoráveis, as eficiências de remoção relativas aos parâmetros de CQO e CBO₅ não o são. Deste modo, a aplicação deste tipo de processos deverá ser combinada com um processo de tratamento biológico, por forma a reduzir a carga de matéria orgânica presente no efluente tratado.

6.1.3. Tecnologia de membranas

O recurso a tecnologias de membranas tem vindo a crescer no sector industrial devido à elevada eficiência de remoção de determinados compostos, que lhes está associada. No entanto, apresentam custos de investimento e de exploração elevados e, por outro lado, dão origem a volumes consideráveis de concentrado (Kamali & Khodaparast, 2014). Na figura seguinte, apresenta-se uma avaliação qualitativa da eficiência de remoção de contaminantes específicos, associada à aplicação de alguns processos de tratamento, onde se incluem tecnologia de membranas (osmose inversa, nanofiltração, microfiltração e ultrafiltração).

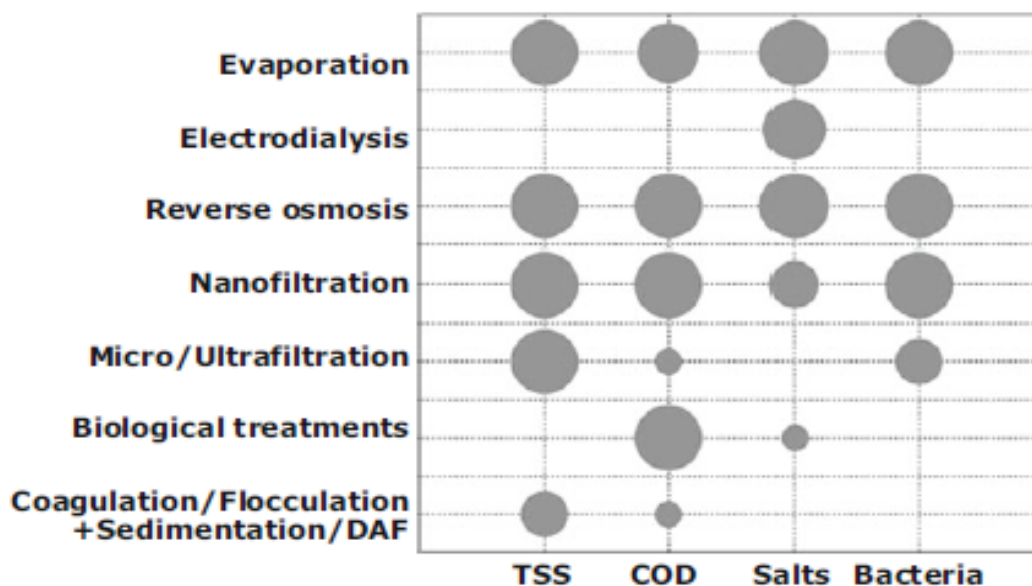


Figura 6.1 | Eficiência qualitativa de remoção de contaminantes assegurada por diferentes métodos de tratamento.

*Fonte: Blanco, Hermosilla & Negro (2015)

Apesar de ainda ser pouco frequente, o recurso a tecnologias de membranas, especialmente de ultrafiltração, tem vindo a ser gradualmente utilizada pelas indústrias do sector, nomeadamente quando se pretende a valorização do efluente tratado. Este processo consiste numa separação através do recurso à pressão, e que se baseia na permeabilidade seletiva da membrana, que pode servir como um processo de afinamento do efluente tratado (Thompson, Swain & Forster, 2001).

As tecnologias de membranas como a osmose inversa e as tecnologias eletroquímicas (eletrodiálise, eletrocoagulação, etc.) estão referenciadas como sendo mais eficazes na remoção de constituintes residuais, nomeadamente compostos clorados e AOX, comparativamente com outras tecnologias existentes. Os processos de membranas são os mais utilizados pela indústria, quando se pretende reutilizar água, por permitirem a obtenção de efluente tratado com a qualidade necessária (que depende do uso pretendido). Esta tecnologia é capaz de produzir efluente tratado de alta qualidade, no entanto, necessita de um conjunto significativo de pré-tratamentos e, por outro lado, produz um volume significativo de concentrado (30% - 40% do caudal tratado) (Metcalf & Eddy, 2014).

Relativamente às membranas de ultrafiltração, e de acordo com a informação disponibilizada pelo relatório efetuado pelo RAIZ (2018), foram efetuados vários ensaios, tendo-se obtido eficiências de remoção de cor entre 36-56%, consoante a amostra inicial ter sido, ou não, previamente filtrada e, ou ter sido efetuada a correção do pH com NaOH.

De acordo com vários estudos efetuados no âmbito da aplicabilidade dos processos de membranas, a grande maioria aponta para a obtenção de maiores eficiências (remoção de cor, AOX e compostos orgânicos recalcitrantes) quando utilizadas a jusante de um tratamento biológico (Hubbe, et al., 2016). Na tabela seguinte, são apresentados os resultados decorrentes de alguns estudos, realizados por diversos autores, relativamente às eficiências de remoção das tecnologias de membranas (aplicadas no contexto de tratamento terciário) de determinados compostos presentes nos efluentes de pasta *kraft*.

Tabela 6.4 | Eficiências de remoção obtidas através de tecnologias de membranas.

Descrição do processo	Parâmetro	Concentração inicial (mg/L)	Eficiência de remoção (%)	Referência
Osmose inversa (com adição de floculante a montante)	CQO	-	>75	Zhang, et al. (2009)
Nanofiltração	COT	57,4	91	Ciputra, Richardson & Leslie (2010)
Ultrafiltração	Dureza total	-	83	Gönder, Arayici & Barlas (2012)
	Sulfatos	-	97	
	Cor	-	95	
	CQO	-	89	
	Condutividade	-	50	

Para além dos resultados vertidos nesta tabela, com base nos estudos realizados pelos autores referidos anteriormente, foram retiradas as seguintes conclusões:

- A adoção de tecnologias de membranas é um sistema de tratamento com algumas limitações técnicas e económicas;
- O fenómeno de decaimento das membranas pode ser minimizado através da otimização das condições operacionais, nomeadamente pH, temperatura, fator de redução de volume e pressão transmembranar, sendo este último o mais influente na contribuição para o decaimento membranar;
- Em condições operacionais otimizadas, o decaimento máximo verificado correspondeu a 35%;
- A tecnologia de membranas tem associados custos de manutenção elevados bem como a necessidade de pré-tratar o efluente (remoção de matéria em suspensão).

6.1.4. Adsorção e oxidação química

Os processos de adsorção são materializados por vários agentes incluindo carvão ativado em pó, sílica e cinzas. Adicionalmente, mecanismos de adsorção também podem ser assegurados por resinas que permitam permuta iônica ou através filtros de carvão ativado granular. De acordo com Pokhrel & Viraraghavan (2004), alguns processos de adsorção já estudados, demonstraram alguma capacidade de redução de cor e de poluentes refratários presentes nos efluentes brutos.

Na tabela seguinte, resumem-se os resultados de alguns estudos relativos à eficiência dos processos de adsorção, no que concerne à remoção de determinados poluentes presentes em efluentes provenientes da produção de pasta de papel.

Tabela 6.5 | Eficiências de remoção obtidas através de processos de adsorção.

Descrição do processo	Origem do efluente	Parâmetro	Concentração inicial (mg/L)	Eficiência de remoção (%)	Referência
Permuta iônica	Decantador secundário	COD	57	72	Ciputra, Richardson & Leslie (2010)
Filtro de carvão ativado granular				76	
Adsorção (Bentonite, doseamento a 450 mg/L)	Decantador secundário	CQO	-	61	Xilei, Weijiang & Huiren (2010)
+ Coagulação (PASiC ²⁵ , doseamento a 400 mg/L)		Cor	-	41	

O tratamento de água residual industrial com recurso a oxidações químicas socorre-se, normalmente, de agentes oxidativos, nomeadamente ozono, peróxido de hidrogénio, permanganato, dióxido de cloro, cloro ou oxigénio (Metcalf & Eddy, 2014). Vários processos de oxidação química, bem como novos materiais catalíticos, têm vindo a ser estudados por diversos autores devido ao seu potencial como solução de tratamento de efluentes produzidos pela indústria da pasta e do papel (Kamali & Khodaparast, 2014).

Na tabela seguinte, resumem-se os principais resultados apresentados em alguns estudos relativos às eficiências de remoção dos processos de oxidação química de determinados compostos presentes nos efluentes de pasta de papel.

²⁵ Polímero inorgânico, *poly-aluminum-silicate-chloride*, na terminologia anglo-saxónica.

Tabela 6.6 | Eficiências de remoção obtidas através de processos de oxidação química.

Descrição do processo	Origem do efluente	Parâmetro		Outros parâmetros			Referência
		CQO					
		Concentração inicial (mg/L)	Eficiência de remoção (%)	Tipo	Concentração inicial	Eficiência de remoção (%)	
Ozonização (doses de ozono entre 800 e 1100 mg/L)	Decantador secundário ²⁶	1315	≈20	Turvação	-	>50	Manttari, Kuosa & Nystrom (2008)
				Cor	1580 mgPt/L	>50	
				Lenhina	-	>50	
Ozonização + eletrólise (dose de ozono 500 mg/L)	Efluente proveniente do processo de lavagem da pasta branqueada ²⁷	1382	>50	-	-	-	Kishimoto, Nakagawa & Mizutani (2010)
Solar photo-Fenton (Fe ²⁺ / H ₂ O ₂ / UV)	Decantador secundário	899	≈90	COD	348 mg/L	>90	Lucas, Prieto-rodríguez & Maldonado (2012)
Solar photo-Fenton + fungos (Fe ²⁺ / H ₂ O ₂ / UV + <i>Cryptococcus</i>)	Reator biológico (processo lamas ativadas)	1802	>90	COD	820 mg/L	90	Fernandes, Maldonado & Sampaio (2014)
Degradação solar fotocatalítica (nTiO ₂ / UV)	Efluente bruto	2075	>75	SST	1165 mg/L	80	Ghaly, Souaya & Nasr (2011)

²⁶ Amostra sujeita a microfiltração e nanofiltração.

²⁷ Amostra sujeita a filtração (2,7µm).

Sevimli (2005) comparou os resultados obtidos através do recurso à ozonização, ozonização combinada, oxidação com recurso a peróxido de hidrogénio e oxidação via reação Fenton, no que respeita à remoção de CQO e cor de efluente proveniente da indústria da pasta e do papel (após tratamento biológico). Os resultados obtidos mostram que os processos de ozonização e ozonização com recurso a peróxido de hidrogénio permitiram obter bons resultados relativamente à remoção de cor, mas ineficientes relativamente à remoção de CQO. Do conjunto de ensaios realizados, a oxidação via reação Fenton foi a que permitiu a obtenção de eficiências de remoção mais elevadas, 83% de remoção de CQO, e 95% de redução de cor.

Ramos, Poznyakal & Córdova (2009) procuraram avaliar o desempenho de um processo de precipitação química, com recurso a ácido sulfúrico, seguido de uma operação ozonização, no tratamento de um efluente proveniente da produção de pasta, após tratamento biológico. Os resultados obtidos mostraram uma eficiência de remoção de cor na ordem dos 80%. Adicionalmente, após o tratamento, verificou-se um aumento da razão CBO₅/CQO de 0,067 para 0,29.

Tuhkanen, Naukkarinen & Tanskanen (1997) estudaram o desempenho do tratamento biológico (através de um reator de lamas ativadas) no tratamento de efluente proveniente da produção de pasta química, caso fosse realizada uma operação de pré-ozonização ao efluente bruto, isto é, a montante do tratamento biológico. De acordo com os resultados obtidos, a eficiência de remoção de CBO₅ aumentou de 22-60%, sem pré-ozonização, para 91% e a de CQO aumentou de 47-62%, para 85%. Adicionalmente, de acordo com os autores, a operação de pré-ozonização a montante do tratamento biológico também permitiu reduzir significativamente a ocorrência problemas operacionais relacionados com fenómenos de *bulking*.

Relativamente aos custos operacionais, as ETARI que incluem etapas de tratamentos físico-químicos têm, geralmente, custos de operação mais elevados, pelo que os tratamentos biológicos constituem uma alternativa mais atrativa para as indústrias, caso o índice de biodegradabilidade do efluente seja favorável, isto é, a razão CBO₅/CQO seja igual ou superior a 0,3 (Morais & Zamora, 2005).

Não obstante, caso o efluente contenha poluentes tóxicos persistentes e baixa biodegradabilidade, seria necessário recorrer a tratamentos químicos a montante do tratamento biológico, com o objetivo de remover as barreiras físicas da biomassa celulósica, formada pelas ligações fortes entre moléculas, passível de inibir a degradação de compostos recalcitrantes via tratamento biológico. Como tal, através da utilização de processos físico-químicos adequados, no âmbito de pré-tratamento, poderá potenciar-se o tratamento biológico de jusante, isto é, uma taxa de biodegradação da matéria orgânica mais elevada que se materializar-se-á num reator de volume inferior (Bayr, Kaparaju & Rintala, 2013).

6.2. Tratamento Biológico

Os processos biológicos socorrem-se de uma população de microrganismos incluindo fungos, bactérias, algas e enzimas, com o principal objetivo de degradar os compostos orgânicos e inorgânicos presentes no efluente bruto. Estes microrganismos, principalmente a população bacteriana, oxidam a matéria orgânica carbonácea (dissolvida e particulada) em produtos finais mais simples e em biomassa adicional. Frequentemente, os processos de tratamento biológico são utilizados conjuntamente com tratamentos físico-químicos (Metcalf & Eddy, 2014).

Comparativamente com as operações físico-químicas (nomeadamente coagulação, floculação, sedimentação ou flotação), são mais favoráveis relativamente aos custos envolvidos, ambientalmente mais sustentáveis e significativamente eficazes na redução da CQO e CBO. Contudo, no âmbito do tratamento de efluentes provenientes do processo *kraft*, os processos convencionais de tratamento biológico não são eficientes na remoção de cor e de compostos recalcitrantes (Kamali & Khodaparast, 2014).

Os processos biológicos comumente utilizados na indústria da pasta incluem as lamas ativadas, nas suas múltiplas variantes (processos de média e de baixa carga, recurso a reatores descontínuos sequenciais, reatores biológicos de membranas, MBBR (*Moving Bed Bioreactor*)), e lagoas arejadas ou combinações de processos como por exemplo uma etapa de tratamento anaeróbio seguida de um tratamento biológico aeróbio (Comissão Europeia, 2015). Na figura seguinte, resumem-se as principais tecnologias de tratamento biológico utilizadas, de acordo com a concentração da CBO presente no efluente bruto. Os limites de concentração que se apresentam na figura servem apenas como guia relativamente ao que é aplicado atualmente pelas fábricas de pasta.

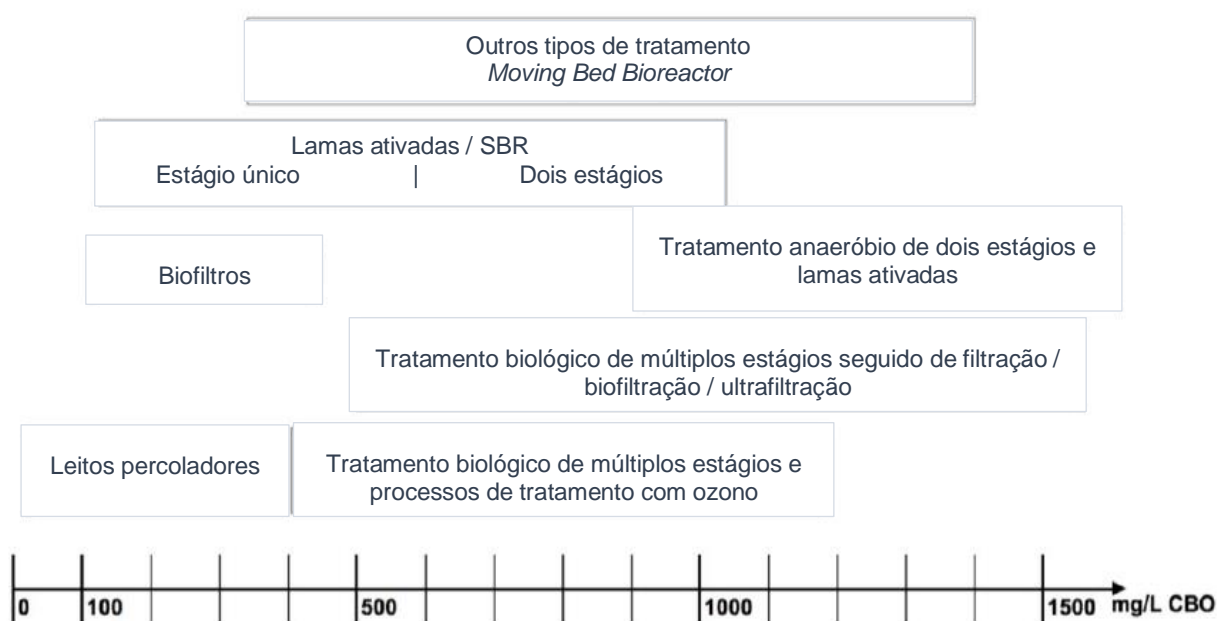


Figura 6.2 | Principais tecnologias utilizadas pela indústria e respetivas faixas de aplicação adequadas.

*Fonte: (Silva, 2019)

Importa, por outro lado, salientar a importância dos nutrientes no âmbito dos processos de tratamento biológico, pois, para além da presença do carbono e do oxigénio é fundamental a presença de azoto e fósforo. A estimativa grosseira das quantidades necessárias daqueles dois nutrientes pode ser efetuada através da razão empírica CBO:N:P, assumindo um valor 100:5:1, valor este que, no entanto, varia com a idade de lamas com que é operado o processo biológico.

Dependendo das características da matéria prima (madeira) os efluentes provenientes da produção de pasta e papel podem apresentar déficit de nutrientes²⁸, sendo necessário proceder ao seu doseamento (amónio (NH₄⁺) e, ou fosfato (PO₄³⁻)). A concentração de nutrientes a dosear é avaliada através da determinação da CBO afluente ou através da determinação de N e de P no efluente tratado, e, como tal, o controlo da relação adição/consumo de nutrientes e das características do efluente a tratar, bem como do efluente tratado, são fatores fundamentais para minimizar a adição de nutrientes.

Face aos referenciais de qualidade ambiental, que tendem a ser cada vez mais exigentes, e ao facto da maioria das instalações de tratamento não incluírem remoção do eventual excesso de nutrientes, é recorrente a presença de azoto e fósforo nos efluentes tratados, o que potencia situações de incumprimento (Ashrafi, Yerushalmi & Haghighat, 2015).

6.2.1. Processos anaeróbios

O tratamento biológico anaeróbio é caracterizado por processos de biodegradação que ocorrem na ausência de oxigénio. A oxidação anaeróbia da matéria orgânica presente no efluente bruto é caracterizada por três fases que ocorrem simultaneamente: Hidrólise, acetogénese e metanogénese. Relativamente a este tipo de processo, importa salientar os seguintes aspetos:

- Os processos anaeróbios constituem uma alternativa com uma melhor relação custo-eficiência, comparativamente aos processos biológicos aeróbios, principalmente devido a não ser necessário o recurso a arejamento;
- O volume de lamas produzido é significativamente reduzido;
- Um dos subprodutos é o biogás, que pode ser valorizado (produção de calor e, ou energia elétrica);
- Pelo facto da qualidade do efluente tratado ser inferior, os processos anaeróbios são, frequentemente, utilizados como um primeiro estágio de tratamento, a montante de processos aeróbios (Metcalf & Eddy, 2014; Comissão Europeia, 2015; Hubbe, et al., 2016).

A eficiência dos processos anaeróbios está diretamente condicionada por diversos fatores, nomeadamente: características associadas à produção de pasta, composição da água residual bruta, condições operacionais dos órgãos de tratamento e custos operacionais associados (Kamali & Khodaparast, 2014).

²⁸ O eucalipto da Península Ibérica apresenta elevados níveis de fósforo.

Os processos anaeróbios apresentam diversas variantes e, no que se refere ao tratamento de efluentes provenientes de processos *kraft*, os mais comuns são:

- ABR (*Anaerobic Baffled reactors*);
- Filtros anaeróbios (*Upflow anaerobic filter*);
- UASB (*Upflow anaerobic sludge blanket*);
- AnMBR (*Anaerobic membrane bioreactor*).

Estas tecnologias de tratamento anaeróbio apresentam vantagens potenciais comparativamente aos tratamentos aeróbios, nomeadamente: menor produção de lamas; menor consumo de reagentes químicos; compactidade, uma vez que o volume necessário é inferior; e potencial produção de energia, através da queima do biogás gerado (Thompson, Swain & Forster, 2001).

Na tabela seguinte, resumem-se os resultados de alguns estudos relativos à eficiência dos processos de tratamento anaeróbio.

Tabela 6.7 | Eficiências de remoção obtidas através de processos de tratamento anaeróbio.

Descrição do processo	Origem do efluente	Parâmetro		Outros parâmetros			Referência
		CQO					
		Concentração inicial (mg/L)	Eficiência de remoção (%)	Tipo	Concentração inicial (mg/L)	Eficiência de remoção (%)	
Upflow anaerobic filter (efluente suplementado com glucose)	Efluente bruto proveniente do processo de branqueamento da pasta kraft	-	≈50	AOX	28	90,7	Deshmukh, Lapsiya & Yeole (2009)
Upflow anaerobic filter (efluente suplementado com glucose + acetato)		-	≈50	AOX	28	93	
SAnMBR (Submerged anaerobic membrane Bioreactor)	Efluente bruto proveniente da produção de pasta via processo termomecânico	2782-3460	≈90	-	-	-	Lin, et al. (2011)
ABR (Anaerobic Baffled reactor) ²⁹	Efluente bruto proveniente da produção de pasta kraft + papel	-	88	Cor	-	95	Singh & Thakur (2006)
				AOX	-	67	
				Lenhina	-	86	
				Fenóis	-	63	
MABR (Modified anaerobic Baffled reactor)	Efluente bruto proveniente da produção de pasta com recurso a papel reciclado	1000	71	CBO ₅	516	71	Zwain, et al. (2013)
				Ácidos gordos voláteis	92	≈32	
				SST e SDT	-	≈ 45 - 50	

²⁹ Bioreator anaeróbio com dois estágios.

Os processos anaeróbios requerem controlo operacional relativamente a parâmetros como temperatura, alcalinidade e pH. Adicionalmente, a monitorização da carga orgânica afluyente e dos nutrientes é igualmente considerada como sendo fundamental, uma vez que pode afetar o rendimento do processo. O intervalo ótimo relativamente à razão C:N varia entre 20:1 e 30:1, com um valor ótimo de 25:1. Razões C:N significativamente baixas potenciam a libertação de valores elevados de amoníaco e uma acumulação elevada de ácidos gordos voláteis no interior do reator, que atuam como inibidores do processo de tratamento. Complementarmente, razões elevadas de C:N conduzem ao consumo de azoto, a uma taxa excessivamente elevada, pelos organismos metanogénicos, e conseqüentemente, a produção de biogás é inferior (Li, Y.Park & Zhu, 2011; Metcalf & Eddy, 2014).

As propriedades da água residual bruta também condicionam o tratamento biológico anaeróbio. De acordo com Ekstrand, et al. (2013), certos efluentes ECF ácidos podem reduzir a eficiência dos processos anaeróbios devido à sua toxicidade relativamente aos microrganismos. Por outro lado, a maioria dos efluentes ECF branqueados, com pH alcalino, aparentam potenciar a eficiência do tratamento anaeróbio. Como tal, apesar dos inconvenientes operacionais dos processos de tratamento anaeróbio, estas alternativas são geralmente apelativas pelos benefícios associados à produção de biogás e à sua valorização.

Relativamente à presença de cor, os resultados de um estudo realizado por Milestone, Stuthridge & Fulthorpe (2007) que tinha como principal objetivo avaliar a variação de cor do efluente proveniente da produção de pasta *kraft*, ao longo das várias etapas de tratamento, indicaram um aumento da cor na fase de tratamento biológico (posteriormente ao tratamento anaeróbio), o que poderá ser explicada pela presença de bactérias anaeróbias, que por sua vez utilizam compostos de alto peso molecular (provenientes da fase de branqueamento da pasta) como aceitador de eletrões para o seu próprio crescimento. Como tal, este fenómeno conduz a alterações internas das bactérias, tais como polimerização intramolecular ou formação de grupos cromóforos funcionais, isto é, presença de cor.

Da variedade de tecnologias disponíveis, o recurso a reatores UASB (*Upflow anaerobic sludge blanket*) para o tratamento de efluentes provenientes do sector da pasta e do papel é uma solução já considerada por algumas indústrias, como alternativa a outros processos de tratamento (Ashrafi, Yerushalmi & Haghghat, 2015).

Na tabela seguinte, são apresentados os resultados de alguns estudos relativos à eficiência dos processos de tratamento anaeróbio com recurso a reatores UASB.

Tabela 6.8 | Eficiências de remoção obtidas através de processos de tratamento anaeróbio com recurso a reatores UASB.

Descrição do processo	Origem do efluente	Parâmetro					Referência
		CQO		Outros parâmetros			
		Concentração inicial (mg/L)	Eficiência de remoção (%)	Tipo	Concentração inicial (mg/L)	Eficiência de remoção (%)	
UASB (c/ recirculação parcial)	Licor negro proveniente da etapa de cozimento (produção de pasta kraft) ³⁰	1410	≈78	Ácidos gordos voláteis	11	≈73	Buzzini & Pires (2007)
UASB	Efluente bruto proveniente de pasta kraft branqueada e não-branqueada	-	79 - 82	Compostos clorados	-	71 - 99	Buzzini, Gianotti & Pires (2005)
UASB	Licor branco (produção de pasta termomecânica)	-	65-70	SST	-	90	Rintala & Lepisto (1992)
UASB	Efluente bruto proveniente da produção de pasta termomecânica branqueada	-	73	Cor	-	45	Kortekaas, Wijngaarde & Field (1998)
UASB	Efluente bruto proveniente da produção de pasta + papel	-	66	Sulfatos	-	73	Chen & Horan (1998)

³⁰ Licor negro sujeito a diluição a montante do tratamento anaeróbio.

Ortega-Clemente, et al. (2007) utilizaram um *packed-bed reactor* para proceder ao tratamento anaeróbio de licor negro, proveniente da produção de pasta *kraft*. O estudo realizado permitiu verificar que o desempenho do processo de tratamento foi potenciado através da adição de fungos lenhólíticos, que provocaram um aumento nas eficiências de remoção de CQO e cor.

Rajeshwari, et al. (2000) estudaram o tratamento de efluentes provenientes da produção de pasta *kraft* e papel, com recurso a diferentes tipos de tratamento anaeróbio, nomeadamente: reatores UASB; reatores anaeróbios de filme fixo e reatores *fluidized-bed*. Foram comparados vários fatores, nomeadamente: facilidade de operação; consumo energético; e custo de investimento. Face aos resultados obtidos, os autores concluíram que o reator UASB apresentou os menores consumos energéticos, o reator anaeróbio de filme fixo as eficiências de remoção de CQO mais elevadas, e o reator *fluidized-bed* o menor custo de investimento.

O alto conteúdo de compostos de enxofre dos efluentes associados à produção de pasta e papel, poderá limitar a aplicabilidade dos tratamentos anaeróbios devido à formação de gás sulfídrico (H_2S). No entanto, o trabalho reportado por Hamm, Bobek & Goyysching (1991), os autores sugerem que a toxicidade associada ao gás sulfídrico era menos importante que o efeito de concentrações elevadas de Ca^{++} e SO_4^{-} . A remoção de sulfuretos também pode ser alcançada através de bactérias específicas que convertem os iões de sulfureto em enxofre elementar (Thompson, Swain & Forster, 2001).

No contexto atual do tratamento de efluentes provenientes da indústria da pasta e do papel, o recurso a tratamentos anaeróbios, como processos biológicos estáveis para lidarem com substratos variados, têm vindo a aumentar significativamente. Este aumento deve-se principalmente às vantagens que este tipo de processos apresenta em relação aos restantes processos convencionais, nomeadamente a redução do volume de lamas produzido (30 a 70%), a produção de biogás e, conseqüentemente, poder-se produzir energia, a simplicidade de conceção dos processos, que não necessitam de equipamentos sofisticados, uma relação de custo-eficácia favorável em termos de investimento de capital fixo e custos de operação, a aplicabilidade em diferentes escalas de produção e a taxa de destruição de organismos patogénicos, particularmente nos processos termófilos (Ekstrand, et al., 2013; Lin, et al., 2011; Zwain, et al., 2013).

De acordo com a literatura revista, é importante realçar que os processos de tratamento anaeróbio, apesar das suas vantagens, apresentam algumas limitações, nomeadamente pelo facto de a eficiência estar condicionada por fatores como a biodegradabilidade e a relação C:N dos efluentes a tratar. Como tal, por forma a potenciar a remoção de CQO, SST, compostos clorados e recalcitrantes e cor, o recurso a este tipo de tecnologias de tratamento, por exemplo através de um reator UASB, deverá ser integrada com a utilização de outros tipos de tratamento, nomeadamente processos aeróbio e, ou processos físico-químicos para uma melhor qualidade do efluente tratado (Ashrafi, Yerushalmi & Haghghat, 2015; Kamali & Khodaparast, 2014).

6.2.2. Processos aeróbios

Os processos biológicos aeróbios removem a matéria orgânica presente na água residual através de processos oxidativos na presença de oxigénio, sendo utilizados na grande maioria das indústrias de pasta de papel. Entre estes, os processos de lamas ativadas são os mais utilizados, equipando cerca de 60 a 75% das ETARI do setor. O recurso a lagoas arejadas constitui igualmente uma alternativa utilizada em várias indústrias do setor (Comissão Europeia, 2015).

Por forma a garantir que as características do efluente não limitam a eficiência dos processos biológicos, é recorrente o recurso a bacias de equalização (a produção de pasta produz correntes distintas em termos de pH, ácidas e básicas), bem como a torres de arrefecimento por forma a que a temperatura do efluente não exceda o máximo de 30-35°C (Comissão Europeia, 2015).

Os processos aeróbios apresentam várias variantes e, no que se refere ao tratamento de efluentes provenientes de processos *kraft*, os mais comuns são:

- Lagoas arejadas;
- Lamas ativadas (sequência reator biológico – decantador secundário);
- Reatores biológicos de membranas;
- Reatores descontínuos sequenciais.

De acordo com Kamali & Khodaparast (2014), a maioria dos processos biológicos aeróbios não são eficazes na degradação de poluentes recalcitrantes, como a lenhina e derivados, principalmente devido ao seu tamanho e estrutura molecular.

A capacidade de degradar compostos recalcitrantes dependerá maioritariamente de dois fatores, correspondentes à presença de microrganismos específicos e do tempo de aclimação (Metcalfe & Eddy, 2014). Como tal, face à natureza dos efluentes provenientes da indústria da pasta e do papel, a eficiência dos processos de tratamento aeróbio, no que concerne à remoção de compostos recalcitrantes, poderá não ser a solução mais viável.

Os mecanismos que suportam o tratamento biológico aeróbio de água residual compreendem três conceitos-chave essenciais, correspondentes à bioabsorção, metabolismo e biofloculação. A integração destes três conceitos materializa, por um lado, o contacto e transformação dos contaminantes em moléculas de menores dimensões ou a sua completa mineralização em dióxido de carbono e água, e por outro, a formação de aglomerados de material biológico (flocos), que constituem as lamas biológicas. A prossecução do tratamento biológico aeróbio é significativamente condicionado por três fatores críticos: arejamento, isto é, adição de oxigénio, frequentemente assegurada pela presença de difusores ou turbinas; temperatura, essencial na determinação das condições ótimas de funcionamento, crescimento e proliferação dos microrganismos; e tempo de retenção, responsável por assegurar o tempo necessário para que as comunidades bacterianas executem os processos de divisão celular, produção de enzimas e metabolismo, e, conseqüentemente, degradação dos contaminantes (Hubbe, et al., 2016).

6.2.2.1. Lagoas arejadas

As lagoas arejadas constituem uma variante do processo de lamas ativadas, sem recirculação de lamas, mas com introdução de oxigénio, pelo que o volume de reação é significativamente mais elevado, o que decorre de a idade de lamas ser igual ao tempo de retenção hidráulico e, também, pelo facto da concentração de biomassa ser relativamente reduzida, variando entre 100 e 500 mg/L. O fornecimento de oxigénio é, normalmente, assegurado através do recurso a turbinas rápidas, que garantem igualmente as condições de mistura, necessárias para que a população de microrganismos remova a matéria orgânica (Cabrera, 2017; Comissão Europeia, 2015).

As lagoas arejadas podem incluir uma zona de sedimentação, isto é, o volume final da lagoa não possui equipamentos de arejamento ou, em alternativa, possuem um órgão dedicado à separação sólido/líquido, normalmente decantadores secundários. De forma idêntica a qualquer processo biológico de biomassa em suspensão, as lamas em excesso têm de ser removidas e tratadas (Comissão Europeia, 2015).

Atendendo às exigências ambientais crescentes, o recurso a esta tecnologia diminuiu significativamente ao longo do tempo, tendo vindo a ser substituída por processos mais robustos, nomeadamente, pelos processos de lamas ativadas convencionais ou por qualquer das suas variantes.

Na tabela seguinte, resumem-se as principais vantagens e desvantagens deste processo, comparativamente aos processos convencionais de lamas ativadas.

Tabela 6.9 | Principais vantagens e desvantagens das lagoas arejadas comparativamente aos processos convencionais de lamas ativadas.

Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> ✓ Menor consumo energético; ✓ Menor produção de lamas; ✓ Menos suscetível a fenómenos de <i>bulking</i>. 	<ul style="list-style-type: none"> ✗ Baixa eficiência de remoção de poluentes orgânicos; ✗ Área de implantação muito significativa; ✗ Dificuldades de controlo operacional; ✗ Capacidade limitada de fazer face a alterações nas características do efluente.

Na tabela seguinte, apresentam-se os resultados de alguns estudos relativos ao desempenho das lagoas arejadas.

Tabela 6.10 | Eficiências de remoção obtidas através de processos de tratamento aeróbio com recurso a lagoas arejadas.

Descrição do processo	Origem do efluente	Parâmetro					Referência
		CQO		Outros parâmetros			
		Concentração inicial (mg/L)	Eficiência de remoção (%)	Tipo	Concentração inicial	Eficiência de remoção (%)	
Lagoa arejada	Efluente bruto proveniente da produção de pasta e papel	-	-	2,4-DCP ³¹	20 - 200 µM	56 – 77,6	Matafonova, et al. (2006)
Lagoa arejada + coagulação ³²	Efluente bruto proveniente da produção de pasta de sulfito e papel	-	-	Formação de cor	1,53 (UV _{280 nm}) ³³	-3	Lewis, et al. (2013)
					0,74 (UV _{280 nm}) ³⁴	>100	
					0,70 (UV _{280 nm}) ³⁵	82	
Lagoa arejada	Efluente bruto proveniente da produção de pasta kraft	-	62-70	CBO ₅	-	>95	Schnell, Hodson & Carey (2000)
				AOX	-	51-56	
				Compostos clorados	-	69	
Lagoa arejada	Efluente bruto proveniente da produção de pasta kraft	-	67	CBO ₅	-	90	Bryant (2010)
Lagoa arejada	Efluente bruto proveniente da produção de pasta kraft	-	40	CBO ₅	-	60	Clark, Dare & Bruce (1997)

³¹ 2,4-Diclorofenol, compostos químicos derivados de fenol contendo dois átomos de cloro.

³² Coagulação de longa duração, materializada através da adição de flocos de alumínio (2,5 (V/V))

³³ A um tempo de retenção hidráulico de 28 dias.

³⁴ A um tempo de retenção hidráulico de 56 dias.

³⁵ A um tempo de retenção hidráulico de 84 dias.

Bryant, Barkley & Gardner (1997), Achoka (2002), Mahmood & Elliot (2006) e Ghoreishi & Haghghi (2007) trataram vários efluentes provenientes da indústria da pasta e do papel utilizando lagoas arejadas. De acordo com os resultados obtidos, o processo de lagoas arejadas permitiu obter eficiências de remoção de CQO entre 30-40%, CBO₅ entre 50-70%, assim como remoção parcial de compostos clorados e AOX. Adicionalmente, a quantidade de nutrientes a adicionar ao processo de lagoas arejadas foi inferior ao necessário no processo de lamas ativadas. As características reportadas do processo de lagoas arejadas são relativas aos longos períodos de retenção hidráulico e à necessidade de uma área significativamente maior, comparativamente com o processo de lamas ativadas.

De acordo com um estudo realizado por Pokhrel & Viraraghavan (2004), que teve como principal objetivo efetuar uma revisão de literatura relativa ao desempenho de lagoas arejadas, no tratamento de efluentes de processos *kraft*, os resultados obtidos permitiram concluir que a eficiência de remoção de CQO variou entre 60-70%, a remoção da CBO₅ foi ordem dos 95%, dos compostos clorados de aproximadamente 85% e de AOX na ordem dos 50%.

Kemmeny & Banerjee (1997) procuraram avaliar a capacidade de otimização de um processo de tratamento de efluente (através de doseamento de químicos), proveniente de pasta *kraft* branqueada, com recurso a lagoas arejadas, nomeadamente no que respeita à remoção de compostos recalcitrantes e cor, frequentemente presentes neste tipo de efluente. As principais conclusões retiradas pelos autores foram:

- Razão AOX/CQO constante no efluente tratado, indicando que ambas as quantidades de CQO e AOX são atribuídas maioritariamente a compostos residuais de lenhina e, ou derivados;
- A correlação entre concentração de cor e CQO no efluente tratado sugere que a presença de cor é determinada pelo carbono não removido durante o processo de tratamento na lagoa arejada;
- Verificou-se um aumento da cor ao longo da lagoa arejada, sugerindo que uma parte significativa da matéria orgânica (compostos com alto peso molecular), não é mineralizada, mas sim convertida em compostos orgânicos de baixo peso molecular (compostos cromóforos) responsáveis pela atribuição de cor.

De acordo com a revisão efetuada, verifica-se que os processos de lagoas arejadas são razoavelmente eficientes relativamente à remoção de CBO₅ e CQO. No entanto, a sua eficiência relativamente à remoção de cor, AOX e poluentes recalcitrantes é consideravelmente baixa. Como tal, a aplicação de medidas como a introdução de uma etapa de coagulação de longa duração (Lewis, et al., 2013) ou de determinadas espécies aquáticas (Abbasi & Abbasi, 2010) poderão potenciar significativamente a remoção de cor e de compostos recalcitrantes, tornando este tipo de tratamento biológico mais apelativo para o sector industrial.

6.2.2.2. Sistemas convencionais de lamas ativadas

Os processos de lamas ativadas são constituídos por três componentes principais: um reator biológico arejado, onde os microrganismos presentes, responsáveis pela degradação da matéria orgânica, são mantidos em suspensão, um órgão responsável pela separação sólido-líquido (decantador secundário), e um sistema de recirculação de lamas do decantador secundário para o reator biológico, por forma a garantir que a concentração de lamas no reator biológico se mantém elevada e constante (Metcalf & Eddy, 2014).

O facto destes processos garantirem eficiências elevadas de remoção de matéria orgânica, suporta o facto de a grande maioria das indústrias que produzem pasta de papel os utilizarem. No entanto, e como referido anteriormente (cf. Cap. 6.2.2), este tipo de processo apresenta eficiências de remoção limitadas no que se refere aos compostos recalcitrantes e à cor (Kamali & Khodaparast, 2014).

Na tabela seguinte, resumem-se as faixas de valores dos principais parâmetros que caracterizam os processos de lamas ativadas em regime de média carga, comumente associados ao tratamento de efluentes de pasta de papel.

Tabela 6.11 | Parâmetros que caracterizam os processos de lamas ativadas em regime de média carga.

Parâmetros operacionais	Faixa de valores
Tempo de retenção (horas)	15 - 48
Concentração de biomassa no reator biológico (mg/L)	2000 – 6000
Idade de lamas (dias)	5 - 15
F/M (kg CBO ₅ / kg MVS.dia)	0,1 - 0,3 ³⁶
Temperatura (°C)	35 - 37
Oxigénio dissolvido (mg/L)	1,5 - 2
Razão C:N:P	100 : (1 -2) : (0,15 – 0,3) ³⁷

Fonte: Cabrera (2017).

De modo idêntico, a tabela seguinte resume as eficiências de remoção associadas aos principais parâmetros que caracterizam aquele tipo de efluentes, igualmente associadas a processos biológicos de lamas ativadas em regime de média carga, de acordo com BREF P&P (2015).

³⁶ Para regime de baixa carga, a faixa de valores considerada é de 0,05 – 0,1 kg CBO₅/ kg MVS.dia.

³⁷ Adição de nutrientes é frequentemente necessária, por forma a garantir as razões C:N:P pretendidas. Geralmente recorre-se ao Amónio (NH₄⁺) e, ou Fosfato (PO₄³⁻)

Tabela 6.12 | Eficiências de remoção associadas aos processos de lamas ativadas em regime de média carga.

Parâmetro	Eficiência de remoção (%)
<i>CBO₅</i>	85 - 98
<i>CQO</i>	60 - 85
<i>AOX</i>	40 - 65
<i>Fósforo</i>	40 - 85
<i>Azoto</i>	20 - 50
<i>Sólidos suspensos totais (tratamento primário + tratamento secundário)</i>	85 - 90

Fonte: Comissão Europeia (2015)

O processo de tratamento biológico aeróbio com recurso a lamas ativadas, e a sua aplicabilidade e, ou eficiência no contexto do tratamento de efluentes produzidos pela indústria da pasta e do papel, tem sido amplamente estudado por diversos autores. De acordo com revisão de literatura efetuada por Ashrafi, Yerushalmi & Haghighat (2015), relativamente aos processos de tratamento de efluentes deste sector, os autores apuraram que o processo convencional de lamas ativadas é capaz de reduzir significativamente as concentrações de contaminantes como CQO, CBO₅, AOX e compostos clorados. Devido à elevada eficiência de remoção de CQO, CBO₅, e AOX, na ordem dos 70%, 90% e 60%, respetivamente, concluiu-se que o processo convencional de lamas ativadas materializa uma alternativa viável para o tratamento de efluentes provenientes deste sector, independentemente da produção elevada de lamas.

Thompson & Forster (2003) utilizaram um sistema de lamas ativadas, à escala laboratorial, para procurarem avaliar a eficiência de remoção de CQO, relativamente ao tratamento de efluentes provenientes de diferentes indústrias produtoras de pasta e papel. Apesar dos resultados obtidos indicarem uma capacidade elevada de remoção de CQO para a generalidade dos efluentes, existem diferenças significativas entre os efluentes produzidos à escala laboratorial e os produzidos em operações à escala industrial.

De acordo com Wells, et al. (2011) o consórcio de comunidades específicas de bactérias heterotróficas poderá potenciar a eficiência de remoção de matéria orgânica, compostos tóxicos e organismos patogénicos. Neste contexto, Tiku, et al. (2010) demonstrou que a presença combinada de determinados tipos de comunidades bacterianas, permitiu obter eficiências de remoção de CQO superiores, concentrações de CBO₅ do efluente tratado inferiores (valor mínimo de 35 mg/L) e acréscimo de 7% na remoção de SDT, repercutindo-se numa diminuição de cor.

Na tabela seguinte, resumem-se os resultados de alguns estudos relativos à eficiência do processo de lamas ativadas, no tratamento de efluentes da indústria da pasta de papel.

Tabela 6.13 | Eficiências de remoção obtidas através de processos de tratamento biológico aeróbio com recurso a sistemas convencionais de lamas ativadas.

Descrição do processo	Origem do efluente	Parâmetro		Outros parâmetros			Referência
		CQO		Tipo	Concentração inicial	Eficiência de remoção (%)	
		Concentração inicial (mg/L)	Eficiência de remoção (%)				
Lamas ativadas	Efluente bruto proveniente da produção de papel	-	74 - 95	-	-	-	Bengtsson, Christensson & Welander (2008)
	Efluente proveniente da produção de pasta kraft branqueada ³⁸	-	60	CBO ₅	-	90	Diez, et al. (2002)
				Cor	-	40	
				Tanino e Lenhina	-	36	
	Efluente proveniente da produção de pasta kraft branqueada e papel ³⁹	-	60 - 70	CBO ₅	-	95	Leiviskäa, et al. (2008)
				COT	-	60	
Efluente bruto proveniente da produção de pasta (hardwood + papel reciclado)	863	76	Cor	1510 mgPt/L	76	Tiku, et al. (2010)	
Lamas ativadas c/ estágios múltiplos	Efluente proveniente da fase de cozimento das aparas de madeira (Licor negro)	-	65	CBO ₅	-	95	Sandberg & Holby (2008)
Lamas ativadas + hidrogenação c/ recurso a NaBH ₄	Efluente bruto proveniente da produção de pasta kraft e papel	1231	95	Cor	1500 mgPt/L	97,5	Ghoreishi & Haghghi (2007)
				CBO ₅	105 mg/L	98	
				SST	167 mg/L	97	

³⁸ Amostra retirada do decantador primário.

³⁹ Amostra retirada da caixa de entrada do reator biológico.

No que se refere à operação dos processos de lamas ativadas, o controlo e a otimização do fornecimento de oxigénio no reator biológico e a otimização da separação sólido/líquido, isto é, a capacidade de limitar as condições que potenciam os fenómenos de *bulking*, constituem os grandes desafios (Kamali & Khodaparast, 2014).

No contexto do tratamento de efluentes provenientes da indústria da pasta e do papel, as condições de sedimentabilidade das lamas produzidas (Índice Volumétrico de Lamas) podem variar significativamente. A ocorrência de fenómenos de *bulking* está associada a valores de IVL tipicamente superiores a 120 mL/g, que poderá resultar em concentrações excessivas de sólidos no efluente tratado, como consequência da baixa eficiência de separação sólido/líquido. Adicionalmente, potencia a ocorrência de constrangimentos operacionais relativamente à recirculação de lamas para o tanque de arejamento, nomeadamente a alteração da concentração de sólidos, reduzindo a eficiência do processo de tratamento biológico (Thompson, Swain & Forster, 2001).

De facto, é comum os processos de lamas ativadas apresentarem constrangimentos operacionais em consequência do crescimento excessivo de bactérias filamentosas, nomeadamente devido:

- variações das características qualitativas na afluência ao reator biológico;
- limitações no controlo das condições de arejamento;
- défice ou excesso de nutrientes (azoto e fósforo);
- controlo deficitário da recirculação de lama e da extração das lamas em excesso (Comissão Europeia, 2015).

Tendo em consideração que aquele tipo de fenómeno pode afetar significativamente a eficiência do tratamento, deverão ser garantidas medidas de prevenção e mitigação, incluindo a monitorização das características do efluente bruto, condições de arejamento, controlo da relação de carga mássica e da idade de lamas, necessidade de se dosearem nutrientes e observação microscópica pontual da lama biológica (Comissão Europeia, 2015).

Apesar dos problemas operacionais anteriormente referidos, os processos de lamas ativadas, apresentam um domínio de aplicabilidade abrangente e uma relação custo-eficácia bastante favorável. Contudo, as crescentes exigências ambientais determinam a otimização destes processos, nomeadamente com o objetivo de potenciar a eficiência de remoção de CBO₅, CQO, SST e cor.

Esta otimização poderá incluir processos de especiação das populações microbianas o que, à escala industrial, poderá ser difícil de controlar e materializar e, ou a combinação do processo de lamas ativadas com etapas complementares de coagulação, floculação, filtração, oxidação avançada ou membranas (Kamali & Khodaparast, 2014; Cabrera, 2017).

6.2.2.3. Reatores biológicos de membranas

Os reatores biológicos de membranas (MBR)⁴⁰ são processos de lamas ativadas em que a separação sólido-líquido é efetuada através do recurso a membranas de microfiltração (MF) ou de ultrafiltração (UF), garantindo-se, deste modo, a obtenção de um efluente tratado com uma elevada qualidade e em permanência.

Os módulos de membranas podem estar colocados dentro do reator biológico, isto é, encontram-se submersas, ou estarem dispostos exteriormente, tal como se encontra representado esquematicamente na figura seguinte (Metcalf & Eddy, 2014).

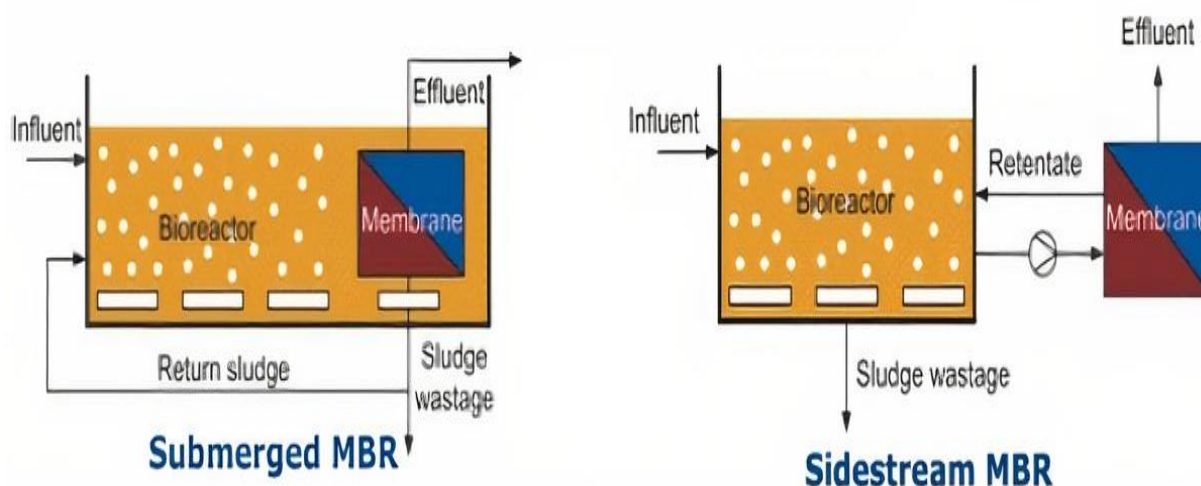


Figura 6.3 | Configuração de membranas submersas no interior do reator biológico (Submerged MBR), e configuração exterior (Sidestream MBR).

Fonte: Directions of membrane science and technology.

O efluente tratado apresenta concentrações muito reduzidas de sólidos em suspensão e, conseqüentemente, valores igualmente reduzidos de CBO₅ e de CQO (o maior contributo será tributável à fração solúvel, já que a fração particulada é reduzida). Deste modo, os processos de afinação do efluente tratado são, claramente, agilizados (Comissão Europeia, 2015). São processos que operam, normalmente, em regime de baixa carga, isto é, caracterizam-se por baixas relações de carga mássica e por idades de lamas elevadas, o que decorre das elevadas concentrações de biomassa presentes no reator biológico, e que promovem uma melhor adaptação da biomassa, potenciando um acréscimo da remoção de alguma matéria orgânica de mais difícil biodegradabilidade.

No entanto, o consumo de oxigénio associado à elevada concentração de biomassa presente no reator, obriga a que o dimensionamento e a operação do equipamento de arejamento (difusores, compressores, etc.) sejam devidamente efetuados e controlados. Por outro lado, a colmatação

⁴⁰ Membrane bioreactors, na terminologia anglo-saxónica.

das membranas e a sua durabilidade, bem como a acumulação potencial de biomassa não viável, isto é, morta, no interior do reator, obrigam a uma operação exigente.

Apesar de as membranas de MF e de UF serem igualmente eficazes na remoção de sólidos em suspensão, as membranas de UF são mais eficientes na remoção de compostos orgânicos de menores dimensões e de partículas coloidais (Johansson, 2012).

O tipo de material que constitui as membranas pode ter naturezas distintas, sendo os mais utilizados os poliméricos e os cerâmicos devendo, em qualquer dos casos, garantir um conjunto de características, incluindo:

- Filtração eficiente do efluente;
- Custos baixos de operação e manutenção;
- Períodos de vida relativamente longos;
- Elevada porosidade superficial;
- Uniformidade na dimensão e distribuição apertada dos poros;
- Resistência mecânica, química e térmica, nomeadamente aos processos de limpeza.

Na tabela seguinte, resumem-se os parâmetros operacionais mais relevantes.

Tabela 6.14 | Reatores biológicos de membranas. Resumo dos parâmetros operacionais mais relevantes.

Parâmetros operacionais	Valores
<i>Pressão transmembranar (kPa)</i>	≈ 20
<i>Fluxo contínuo médio em condições de operação (L/(m².h))</i>	15 – 30
<i>Idade de lamas (dias)</i>	> 20
<i>Tempo de retenção hidráulico (horas)</i>	1 - 9
<i>Concentração de biomassa (g/L)</i>	8-10
<i>Carga mássica (kg CQO/(kg MS.dia))</i>	< 0,2
<i>Produção de lamas (kg MS/ (kg CQO.dia))</i>	< 0,25

Na tabela seguinte, são apresentados os resultados de alguns estudos relativos à eficiência do processo de tratamento biológico aeróbio com recurso a MBR.

Tabela 6.15 | Eficiências de remoção obtidas através de processos de tratamento biológico aeróbio com recurso a reatores biológicos de membranas.

Descrição do processo	Origem do efluente	Parâmetro		Outros parâmetros			Referência
		CQO		Tipo	Concentração inicial	Eficiência de remoção (%)	
		Concentração inicial (mg/L)	Eficiência de remoção (%)				
Reator biológico de membranas (microfiltração, tamanho dos poros 0,1 µm)	Efluente proveniente da produção de pasta e papel	1500	92	CBO ₅	-	>98	Zhang, et al. (2009)
				SST	350 mg/L	>99	
				Amoníaco	-	84	
Reator biológico de membranas (microfiltração, tamanho dos poros 0,1-0,4 µm)	Efluente proveniente da produção de papel ⁴¹	910	80	CBO ₅	430 mg/L	97	Lerner, Stahl & Galil (2007)
				SST	300 mg/L	>90	
Reator biológico de membranas termófilo submerso (TSMABR) (microfiltração, tamanho dos poros 0,1 µm)	Efluente proveniente da produção de pasta termomecânica	3650	92 ⁴²	-	-	-	Qu, et al. (2012)
			98	Cor	-	100 ⁴³	
Reator biológico de membranas (ultrafiltração, tamanho dos poros 0,01 – 0,05 µm)	Efluente proveniente da produção de pasta e papel ⁴⁴	1380	97	CBO ₅	-	98	Chanworrawoot & Hunsom (2012)
				Cor	1030 mgPt/L	98	

⁴¹ Sujeito pré-tratamento anaeróbio, materializado por um UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*).

⁴² Valor obtido considerando um tempo de retenção ótimo correspondente a 26 horas.

⁴³ Eficiência de remoção de CQO e cor de 98 e 100%, respetivamente, materializada através de uma operação de oxidação eletroquímica a jusante do MBR, com recurso a um elétrodo de Ti/SnO₂-Sb₂O₅-IrO₂.

⁴⁴ Sujeito a tratamento físico-químico, materializado por uma operação de oxidação eletroquímica (Ti/RuO₂).

Apesar das vantagens associadas à utilização de MBR (elevadas eficiências de remoção, elevada capacidade e baixa produção de lamas), são soluções com custos elevados de primeiro investimento e de operação, tributáveis, nomeadamente, à colmatação das membranas e, também, ao seu custo de substituição (Kamali & Khodaparast, 2014; Metcalf & Eddy, 2014).

Processos como os MBR, caracterizados por concentrações de biomassa em suspensão claramente mais elevadas e, conseqüentemente, relações de carga mássica mais baixas, e uma excelente separação sólido/líquido, apresentam-se como uma alternativa que começa a ser considerada quer em novas instalações, quer na reabilitação de instalações existentes. De facto, a tecnologia MBR permite trabalhar em regime de baixa carga (as lamas em excesso apresentam-se mineralizadas e a adaptação da biomassa é superior, aumentando a capacidade de remover alguns dos compostos recalcitrantes), garantindo, ainda assim uma maior capacidade e, também, a obtenção de um efluente com uma baixa concentração de matéria em suspensão, o que poderá ser extraordinariamente útil para a prossecução de qualquer tratamento de afinação posterior.

Na tabela seguinte, comparam-se as características mais relevantes do processo de lamas ativadas (regime de média carga ou convencional) com a tecnologia MBR.

Tabela 6.16 | Comparação entre o processo de lamas ativadas (regime de média carga) e MBR.

Característica	Tratamento aeróbio convencional (lamas ativadas)	Reatores biológicos de membranas
<i>Eficiência de remoção de matéria orgânica</i>	Elevada	Elevada
<i>Qualidade do efluente final</i>	Elevada	Muito elevada
<i>Degradação de compostos recalcitrantes</i>	Moderada	Moderada a elevada
<i>Produção de lamas</i>	Elevada	Moderada a elevada
<i>Retenção de biomassa</i>	Elevada	Muito elevada
<i>Necessidade de nutrientes</i>	Dependente da matéria orgânica	Dependente da matéria orgânica
<i>Necessidade de alcalinidade</i>	Reduzida	Reduzida
<i>Necessidades energéticas</i>	Elevada	Elevada
<i>Sensibilidade à temperatura</i>	Reduzida a moderada	Reduzida

Adaptado de Kamali & Khodaparast (2014).

6.2.2.4. Reatores sequenciais

A alteração da configuração de um processo de lamas ativadas também pode influenciar as características de sedimentação das lamas e a eficiência do processo de tratamento. Os reatores sequenciais (SBR)⁴⁵ consistem numa versão “orientada no tempo” de um processo de lamas ativadas, em vez de orientada no espaço. Isto é, o tratamento neste tipo de sistemas é materializado através de etapas sequenciais temporalmente orientadas e a decorrerem num único reator. Uma característica particular do sistema SBR decorre do facto de não necessitarem de recirculação de lamas, pois o processo de arejamento e sedimentação ocorrem no mesmo espaço (Metcalf & Eddy, 2014; Thompson, Swain & Forster, 2001).

Os principais tipo de sistemas de reatores sequenciais incluem: monoreator (regime contínuo), constituído por um único reator; reatores de nível variável (regime descontínuo), correspondente ao sistema tradicional deste tipo de tecnologia e reatores de nível constante (regime contínuo alterado), associado à existência de pelo menos três reatores distintos. Na tabela seguinte resumem-se as etapas operacionais associadas ao funcionamento de um sistema SBR.

Tabela 6.17 | Descrição das etapas operacionais dos SBR.

<i>Etapas operacionais</i>	Descrição sumária
<i>Alimentação</i>	O efluente bruto ou primário é adicionado ao reator. Durante a fase de alimentação, poderá haver um processo de mistura e, ou, mistura com arejamento para potenciar as reações biológicas. Uma mistura de pelo menos 50% promove o controlo de bactérias filamentosas e melhora a sedimentabilidade das lamas e o seu posterior espessamento.
<i>Reação</i>	Durante o período de reação, a biomassa consome o substrato sobre condições ambientais controladas, que pode ser apenas arejamento ou arejamento cíclico e mistura, com o objetivo de promover a nitrificação e desnitrificação (remoção de azoto).
<i>Decantação</i>	Ocorre a separação sólido-líquido sobre condições de inatividade (interrupção do arejamento e, ou alimentação de efluente), resultando num sobrenadante clarificado que pode ser descarregado como efluente.
<i>Extração</i>	Remoção do efluente clarificado durante a fase de decantação. Existem vários tipos de mecanismos de extração de efluente clarificado, sendo os mais comuns os do tipo superficial (com ou sem defletor), ou os do tipo submerso (fixos ou móveis).

*Fonte: Metcalf & Eddy (2014)

Na tabela seguinte, resumem-se os resultados de alguns estudos relativos à eficiência do processo de tratamento biológico aeróbio com recurso reatores sequenciais.

⁴⁵ *Sequencing Batch Reactors*, na terminologia anglo-saxónica.

Tabela 6.18 | Eficiências de remoção obtidas através de processos de tratamento biológico aeróbio com recurso a reatores sequenciais.

Descrição do processo	Origem do efluente	Parâmetro		Outros parâmetros			Referência
		CQO		Tipo	Concentração inicial	Eficiência de remoção (%)	
		Concentração inicial (mg/L)	Eficiência de remoção (%)				
SBR (Monoreator a operar em 3 ciclos de 8 horas por dia)	Efluente bruto proveniente da produção de pasta e papel	-	75	-	-	-	Ammary (2004)
	Efluente primário proveniente da produção de pasta kraft (hardwood) branqueada (ECF)	500 - 700	40 - 76	AOX	4 – 10 mg/L	20 - 75	S.Tripathi & Allen (1999)
SBR (Monoreator a operar ciclos de 24 horas)	Efluente bruto proveniente da produção de pasta química-termomecânica	5980 - 8990	53 - 62	CBO ₅	2240 – 3190 mg/L	88- 94	Dubeski, Branion & Lo (2001)
	Efluente bruto proveniente da produção de pasta e papel	1500	75	Cor	1003 mgPt/L	58	Abedinzadeh, Shariat & Pendashteh (2018)
SBR (4 reatores, cada um a operar em 3 ciclos de 8 horas por dia, duração da etapa de decantação de 1 hora)	Efluente primário proveniente da produção de pasta kraft (hardwood) branqueada (ECF)	800	69	SST	-	>80	Morgan-Sagastume & Allen (2003)
SBR (Monoreator, adição de cultura de algas retirada da lagoa de estabilização da indústria produtora do efluente)	Efluente bruto proveniente da produção de pasta (softwood) branqueada (ECF)	1248	60 - 85	AOX	46, 3 mg/L	82 - 93	Tarlan, Yetis & Dilek (2002)
				Cor	4018 mgPt/L	42 - 75	

De acordo com o estudo realizado por Dubeski, Branion & Lo (2001), que procurou avaliar e comparar o desempenho de um sistema SBR, no tratamento de efluente de pasta e papel, com um sistema convencional de lamas ativadas, os autores concluíram que a utilização de um sistema SBR mostrou constituir uma alternativa mais viável, nomeadamente devido à menor produção de lamas, menor área ocupada e uma melhor sedimentabilidade das lamas.

Franta & Wilderer (1997) conduziram um trabalho experimental cujo objetivo principal consistiu em avaliar o desempenho de um sistema SBR (constituído por 4 reatores) no tratamento de efluente da pasta e do papel, variando a duração das várias etapas operacionais, nomeadamente as etapas de alimentação e reação. As conclusões retiradas pelos autores permitiram verificar que a maior eficiência de remoção de CQO, correspondente a 94%, bem como as melhores condições de sedimentabilidade das lamas, ocorreram nas circunstâncias em que as etapas operacionais de reação e alimentação tiveram uma duração de 12 horas e 0,5 horas, respetivamente. Adicionalmente, através da análise do clarificado (efluente descarregado), com recurso a métodos espectrofotométricos (GC/MS)⁴⁶, os autores concluíram que o CQO residual, presente no efluente, era constituído por compostos orgânicos recalcitrantes, nomeadamente lenhina e derivados.

Apesar das vantagens associadas à utilização deste tipo de tecnologia, os reatores sequenciais poderão apresentar alguns constrangimentos operacionais, nomeadamente no que respeita à seleção das principais condições de operação, incluindo a duração das várias fases. Outro fator que importa realçar, relativamente à operação de um processo SBR, refere-se à extração de lamas, uma vez que o controlo do parâmetro idade de lamas afeta significativamente a eficiência do tratamento. A purga de lamas não está incluída nas etapas operacionais do processo SBR pelo facto de não existir um período específico, durante o ciclo de funcionamento, para que esta seja realizada. No entanto, a extração de lamas ocorre, geralmente, durante a fase de reação, por forma a promover uma purga de lamas uniforme e homogénea (Metcalf & Eddy, 2014).

Os reatores sequenciais destacam-se pela sua flexibilidade e versatilidade de funcionamento no tratamento de efluentes industriais, sendo capazes de remover concentrações significativas de compostos tóxicos. Adicionalmente, a utilização deste tipo de tecnologia permite ainda a remoção de azoto e fósforo no mesmo reator, materializa uma solução compacta e com menores custos de investimento e de exploração, comparativamente com os processos convencionais de lamas ativadas. No entanto, não constituem uma alternativa eficiente relativamente à remoção de AOX, cor, e compostos recalcitrantes (Tarlan, Yetis & Dilek, 2002).

⁴⁶ Método GC/MS (*Pyrolysis–gas chromatography–mass spectrometry*), na terminologia anglo-saxónica.

6.3. Tratamentos integrados

Corroborando os aspetos que foram referidos nos capítulos anteriores, o recurso a sistemas de tratamento integrados, comumente designados como sistemas híbridos, tem sido amplamente referenciado na literatura como constituindo uma alternativa com elevada capacidade de potenciar sinergias entre os vários processos de tratamentos, e consequentemente, melhorar a qualidade dos efluentes tratados. A definição de sistemas integrados inclui a combinação de processos físico-químicos, processos físico-químico e biológico, ou processos biológicos (Ashrafi, Yerushalmi & Haghghat, 2015).

Nos capítulos 6.1 e 6.2, foram já apresentados alguns exemplos de autores que procuraram avaliar o desempenho de sistemas de tratamento integrados na remoção de CQO, CBO₅, AOX, SST, compostos recalcitrantes e cor, nomeadamente:

- Ghoreishi & Haghghi (2007) que efetuaram um estudo laboratorial onde procuraram avaliar o desempenho de um sistema híbrido no tratamento de efluente bruto proveniente da produção de pasta *kraft* branqueada e papel, constituído por uma primeira fase de hidrogenação química (com recurso a NaBH₄) seguida de um processo de lamas ativadas. Os resultados obtidos pelos autores demonstraram eficiências de remoção de CQO, cor, CBO₅ e SST, significativamente elevadas, correspondentes a 95%, 98%, 98% e 97%, respetivamente;
- Lerner, Stahl & Galil (2007), estudaram a viabilidade de um sistema de tratamento integrado, constituído por um pré-tratamento anaeróbio com recurso a um reator UASB seguido de um reator biológico de membranas (MF), no tratamento de efluente bruto proveniente da produção de papel. Os autores concluíram que as eficiências de remoção obtidas de CQO, CBO₅ e SST foram correspondentes a 80%, 97% e 90%, respetivamente;
- Chanworrawoot & Hunsom (2012), procuraram avaliar o desempenho de um sistema híbrido, no tratamento de efluente bruto proveniente da produção de pasta e papel, constituído por uma operação de oxidação eletroquímica (Ti/RuO₂) seguida de um reator biológico de membranas (UF). Os resultados obtidos verificaram eficiências de remoção de CQO, CBO₅ e cor, correspondentes a 97%, 98% e 98%, respetivamente;
- Kortekaas, Wijngaarde & Field (1998) trataram licor negro proveniente da produção de pasta química com recurso a um sistema híbrido constituído por um reator (UASB) seguido de um tratamento biológico aeróbio. Devido à inserção do reator biológico arejado a jusante do tratamento anaeróbio, a eficiência de remoção de CBO₅ aumentou de 83% para 97%. Adicionalmente, os autores verificaram que o sistema de tratamento integrado desenvolvido permitiu aumentar a remoção de lenhina para 58%;
- Sevimli (2005) estudou o desempenho de um sistema integrado no tratamento de efluente bruto proveniente da produção de pasta química, constituído por uma primeira etapa de tratamento biológico anaeróbio, seguida de um tratamento biológico aeróbio e

uma etapa de final de ozonização. Os resultados obtidos referem que a eficiência de remoção de CQO e cor foram de 83% e 95%, respetivamente.

Adicionalmente, referem-se outros autores que procuraram avaliar o desempenho de sistemas integrados no tratamento de efluentes provenientes da produção de pasta e papel, incluindo:

- Buzzini, Motheo & Pires (2006), que trataram efluente bruto proveniente da produção de pasta *kraft* branqueada com recurso a uma primeira etapa de tratamento biológico anaeróbio (reator UASB) seguida de uma operação de oxidação eletroquímica. Os resultados obtidos pelos autores indicam eficiências de remoção de CQO e cor correspondentes a 93% e 96%, respetivamente;
- Ruas, et al. (2007), que procuraram avaliar o desempenho de um sistema híbrido no tratamento de efluente bruto proveniente da produção de pasta *kraft* branqueada, constituído por um SBR seguido de uma operação de ozonização. Os resultados obtidos mostraram que a implementação da operação de ozonização permitiu aumentar as eficiências de remoção de CQO, CBO₅ e lenhina em 11%, 40% e 46%, respetivamente, a que correspondeu uma eficiência global de remoção de 70%, 95% e 46%, respetivamente. As conclusões referidas pelos autores indicam que a ozonização aumentou significativamente a qualidade do efluente tratado. Contudo, os efeitos na remoção de cor foram marginais.

De acordo com a revisão de literatura efetuada, os processos de tratamento biológicos, por si só, não permitem obter eficiências de remoção satisfatórias de compostos recalcitrantes (nomeadamente lenhina e derivados) e cor. Como tal, o recurso a sistemas híbridos tem vindo a ser frequentemente utilizada para aumentar a eficiência de tratamento dos efluentes produzidos pela indústria da pasta e do papel, melhorando assim a qualidade dos efluentes tratados. Adicionalmente, a obtenção de um efluente tratado de qualidade elevada, permite equacionar a alternativa de o reutilizar.

Apesar da maioria dos sistemas híbridos ter associado custos de investimento e de exploração significativamente elevados, a combinação de operações físico-químicas com processos biológicos tem-se demonstrado como uma alternativa favorável para as indústrias com eficiências de remoção elevadas, particularmente de compostos recalcitrantes e cor.

7. The Navigator Company

A *The Navigator Company* (ex-Grupo Portucel Soporcel) é uma empresa portuguesa que se dedica à produção e comercialização de pasta *kraft*, utilizando como matéria-prima o eucalipto, e papel (UWF e *tissue*).

O processo produtivo da *The Navigator Company* é assegurado por quatro complexos industriais – Aveiro, Figueira da Foz, Setúbal e Vila Velha de Rodão. A produção de pasta *kraft* é realizado em todos os complexos industriais com exceção de Vila Velha de Rodão, onde apenas é produzido papel *tissue*.

De acordo com o relatório de sustentabilidade (2018), a empresa conta com mais de 3200 colaboradores e um volume de negócio de cerca de 1692 milhões de euros. Relativamente ao ano de 2018, foram produzidas 1,6 milhões de toneladas de pasta de papel, 1,6 milhões de toneladas de papel UWF e 120 000 toneladas de papel *tissue*.

7.1. Complexo Industrial de Setúbal

7.1.1. Caracterização sumária

O complexo industrial de Setúbal (CIS) é constituído por três fábricas distintas: uma que produz pasta *kraft*, e duas fábricas que produzem papel de impressão e escrita não revestido.

A unidade mais antiga é a Fábrica de Pasta, tendo iniciado a sua atividade em 1964 (Socel), seguindo-se a Fábrica de Papel 1 (FP1) em 1969 (Papéis Inapa), e da Fábrica de Papel 2 (FP2), em 2009.

A fábrica de pasta do CIS produz anualmente cerca de 520 000 toneladas de pasta de eucalipto ao sulfato (*kraft*), com branqueamento ECF. A pasta produzida é totalmente integrada no fabrico de papel de impressão e escrita não revestido. A maior parte do papel produzido é transformado internamente em folhas para a indústria gráfica (grandes formatos) e em folhas para escritório (A4 e A3). O papel produzido nas FP 1 e FP2 dá origem a 7 000 diferentes “*product itens*” como resultado da combinação de diferentes tipos de papel, gramagens, formatos, brancura, destinos, etc. As duas fábricas de papel têm uma capacidade instalada para um volume anual de produção e transformação de papéis finos não revestidos de cerca de 1 325 000 toneladas.

A área do complexo é de 191,6 ha, e emprega 1 140 colaboradores com diferentes níveis de habilitações académicas e formações especializadas (dados do Relatório de Sustentabilidade de 2018). O regime de laboração do CIS é 24/24 horas, 7 dias da semana, sendo constituído por três turnos diários. A manutenção dos equipamentos, necessidade de substituição de peças e equipamentos são os fatores que determinam os períodos de paragens anuais das fábricas.

7.1.2. Licença Ambiental

A Licença Ambiental (LA) n.º 11/2005 foi emitida ao abrigo do Decreto-Lei n.º 194/2000, de 21 de agosto, relativo à Prevenção e Controlo Integrados da Poluição (Diploma PCIP), para a instalação Complexo Industrial de Setúbal relativa à atividade de Fabricação de Pasta (CAE 17110) e à atividade de Fabricação de Papel e de Cartão (exceto cartão canelado) (CAE 17120).

Define, entre outros, os limites de produção, captação de água fresca e os objetivos quantitativos e qualitativos associados ao efluente tratado do CIS, que se resumem nas tabelas seguintes.

A capacidade instalada de produção licenciada, é de 558.000 tSA/ano de pasta produzida pelo processo *Kraft* (ECF). A capacidade nominal da FP1 é de 307.000 t/ano e a capacidade nominal para a Nova Fábrica de Papel (FP2) é de 548.000 t/ano, de produção de papel de escrita e impressão não revestidos (UWF)

A captação de água fresca faz-se a partir do aquífero subterrâneo da Bacia do Tejo-Sado. Cada captação (furo) enquadra-se num polo constituído por 23 captações cujo volume anual é limitado a 26 hm³ para o conjunto das captações.

O caudal e a carga máxima anual autorizada para descarga após tratamento na ETARI 1 resultam da aplicação da equação 7.1

$$VLE \text{ Pasta} \times \text{Produção Pasta} + VLE \text{ Papel} \times \text{Produção Papel} \quad \text{Eq 7.1}$$

O autocontrolo das águas tratadas nas ETARI da instalação, e encaminhadas para o Estuário do Sado, deve ser realizado como especificado na tabela seguinte.

Tabela 7.1 | Limites de emissão (VLE) impostos às ETARI do CIS.

Parâmetro	Controlo	Unidades	ETARI 1		ETARI 2
			Pasta	Papel (FP2)	FP 1
Caudal	Contínuo	m ³ /t	35,00	10,40	21,0
pH	Diário	Esc. Sorensen	6 - 9		6 - 9
SST	Diário	kg/t	1,50	0,40	0,8
CQO	Diário	kg/t	20,00	1,60	2,0
CBO ₅	Semanal	kg/t	1,40	0,25	0,25
AOX	Mensal	kg/t	0,20	0,0025	0,009
N	Mensal	kg/t	0,15	0,05	0,18
P	Mensal	kg/t	0,15	0,008	0,06

Relativamente aos efluentes da ETARI 1, nenhum parâmetro de emissão para a água, em valor médio anual (ano civil), pode exceder as cargas definidas de acordo com os VLE acima mencionados. Diariamente nenhum parâmetro de emissão poderá ultrapassar o dobro do valor da carga máxima autorizada.

7.1.3. ETARI 1

7.1.3.1. Afluentes

Os efluentes que são tratados na ETARI 1 têm proveniências distintas e incluem:

- O efluente alcalino da Fábrica de Pasta, que passa pela obra de entrada (gradagem e desarenação);
- O efluente final da FP2 que se mistura com o anterior a montante do decantador primário;
- O efluente ácido da Fábrica de Pasta que se mistura com os anteriores na fase de neutralização e com a adição de nutrientes (ureia) a montante do reator biológico.

A caracterização quantitativa e qualitativa dos efluentes combinados relativa ao ano de 2019, resume-se na tabela seguinte.

Tabela 7.2 | Caracterização quantitativa e qualitativa do afluente à ETARI 1 (Fábrica da Pasta + FP2), relativa ao ano de 2019.

	Caudal	SST	CQO		CBO₅		AOX		N		P		
	m³/mês	kg/mês	mg/L	kg/mês	mg/L	kg/mês	mg/L	kg/mês	mg/L	kg/mês	mg/L	kg/mês	mg/L
<i>Janeiro</i>	1 220 179	560 232	459	1 574 267	1290	352 699	289	29 961	25	8 104	7	8 358	7
<i>Fevereiro</i>	1 128 272	615 768	546	1 787 065	1584	289 203	256	25 226	22	6 630	6	9 047	8
<i>Março</i>	1 260 679	839 294	666	1 508 143	1196	272 907	216	12 880	10	6 969	6	6 608	5
<i>Abril</i>	905 031	615 009	680	839 131	927	121 645	134	12 113	13	5 486	6	6 001	7
<i>Mai</i>	1 268 557	520 252	410	1 041 207	821	299 721	236	15 125	12	8 611	7	6 153	5
<i>Junho</i>	1 210 138	652 507	539	1 582 637	1308	244 913	202	40 034	33	6 319	5	8 425	7
<i>Julho</i>	1 272 890	884 388	695	1 495 234	1175	327 793	258	35 721	28	8 866	7	8 719	7
<i>Agosto</i>	1 319 607	747 805	567	2 105 925	1596	336 087	255	37 765	29	8 069	6	9 451	7
<i>Setembro</i>	1 278 195	731 636	572	1 821 637	1425	351 264	275	36 982	29	8 921	7	8 398	7
<i>Outubro</i>	1 321 312	775 773	587	1 998 402	1512	379 204	287	34 286	26	12 079	9	9 415	7
<i>Novembro</i>	1 361 827	808 503	594	2 003 423	1471	436 179	320	47 293	35	12 748	9	10 723	8
<i>Dezembro</i>	1 324 695	792973	599	1 908 031	1440	444 190	335	23 559	18	8 195	6	9 326	7
Acumulado	14 871 382	8 544 140	-	19 665 102	-	3 855 806	-	350 945	-	100 999	-	100 625	-
Média	1 239 282	712 012	576	1 638 759	1 312	321 317	255	29 245	23	8 417	7	8 385	7

Da análise da informação disponível relativa à qualidade do afluente à ETARI 1, importa salientar os seguintes aspetos:

- A concentração de matéria em suspensão pode-se considerar como sendo comparável com as concentrações comumente associadas e afluentes urbanos;
- A relação CBO_5/CQO é, em termos médios, de 0,20, o que poderá indiciar uma biodegradabilidade limitada que exige uma adaptação da biomassa bacteriana;
- A presença de AOX (compostos orgânicos halogenados) decorre dos reagentes utilizados na fábrica de pasta;
- A presença de azoto é marginal, o que indicia a necessidade deste nutriente ser doseado, sob pena de, mesmo na presença de biomassa adaptada, o processo biológico ser fortemente penalizado;
- O fósforo presente no efluente não parece poder pôr em causa a bondade da solução de tratamento.

7.1.3.2. Linha de tratamento

A linha de tratamento da ETARI 1 do CIS é constituída por três etapas: pré-tratamento, tratamento primário e tratamento biológico. As principais operações e processos de tratamento que a constituem encontram-se resumidas e identificadas, respetivamente, na tabela e figura seguintes.

Tabela 7.3 | Linha de tratamento da fase líquida da ETARI 1 do CIS.

Etapa de Tratamento	Operações e processos
<i>Preliminar</i> (efl. pasta alcalino)	Gradagem grossa
	Desarenação
<i>Tratamento primário</i> (efl. pasta alcalino + efl. FP2)	Decantador primário retangular com raspador de fundo
<i>Efluente misto</i> (efl. pasta alcalino + efl. FP2 + efl. pasta ácido)	Bacia de neutralização e adição de nutrientes
	Torres de arrefecimento
<i>Tratamento secundário</i>	Reator biológico de lamas ativadas
	2 decantadores secundários circulares com raspador de fundo



- 1 – Obra de entrada
- 2 – Decantador primário retangular com raspador de fundo
- 3 – Torres de arrefecimento
- 4 – Bacia de emergência
- 5 – Reator biológico
- 6 – Decantadores secundários circulares com raspadores de fundo
- 7 – Canal *Parshall* na saída do efluente tratado
- 8 – Espessador de lamas gravítico
- 9 – Edifício de desidratação de lamas (filtros banda)

Figura 7.1 | Vista aérea da ETARI 1 com a respetiva identificação dos órgãos.

7.1.3.3. Qualidade do efluente tratado

Os parâmetros CQO, SST e pH foram amostrados diariamente, o parâmetro CBO_5 foi amostrado semanalmente, e o Azoto total e o Fósforo total foram amostrados mensalmente.

Relativamente ao parâmetro pH, os valores registados ao longo do ano de 2019 (no efluente tratado), oscilaram entre 7,6 – 8,1, com um valor médio mensal correspondente a 7,8.

As figuras seguintes resumem a informação disponibilizada para cada um daqueles parâmetros, tendo sido incluídos os respetivos VLE a aplicar calculados de acordo com a equação 6.1.

CQO

Na figura seguinte, apresenta-se a evolução da carga de CQO, em kg/dia (em cima), com a variação dos respetivos VLE, e da concentração, em mg/L (em baixo), ao longo do ano de 2019.

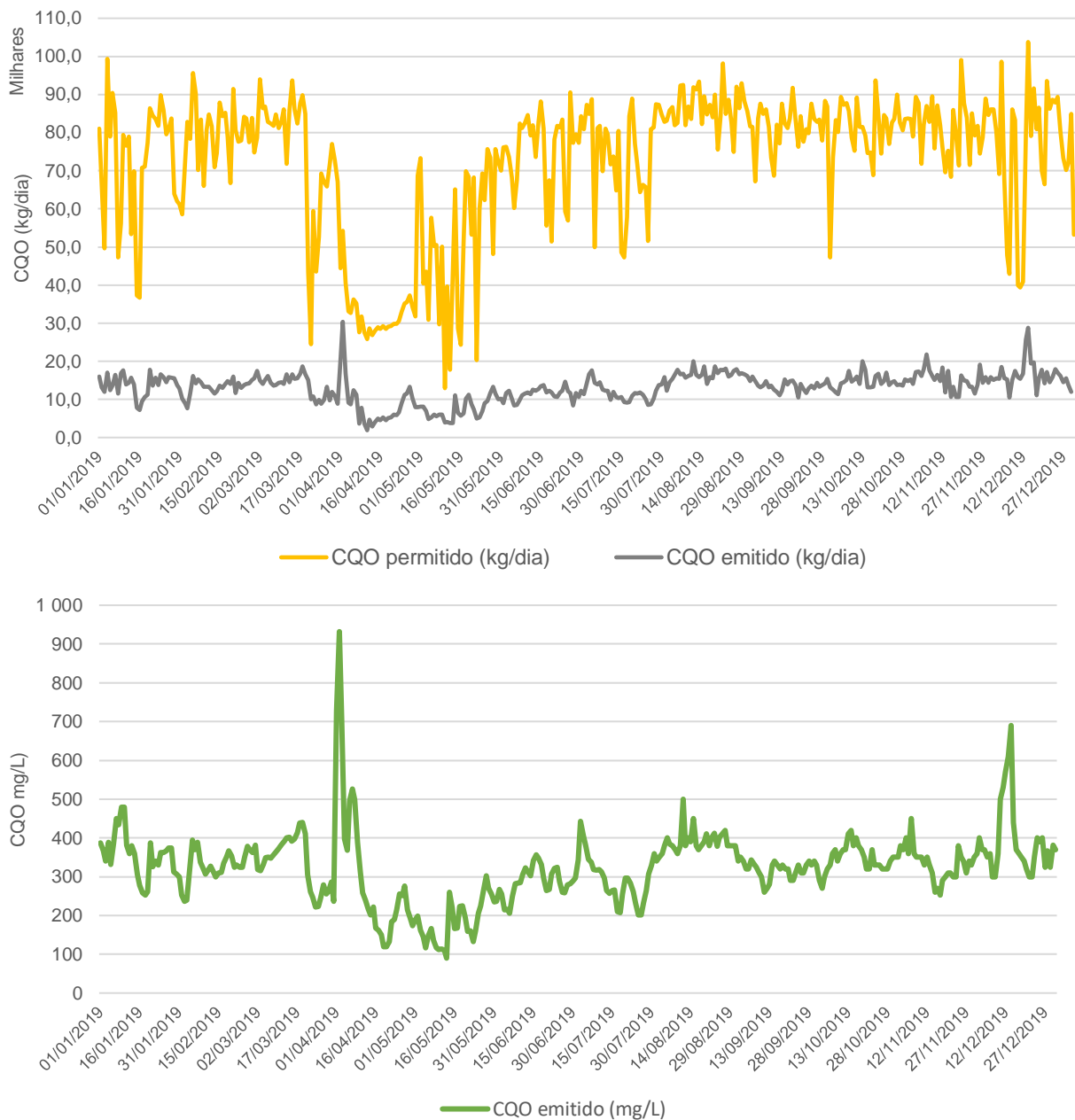


Figura 7.2 | Valores de carga diária de CQO emitido e respetivos VLE (em cima), e concentração (em baixo), para a ETARI 1 ao longo de 2019.

Da análise da figura anterior importa referir o seguinte:

- Não ocorreu nenhuma situação em que a carga emitida é superior ao dobro do valor da carga máxima autorizada;
- A concentração média anual de CQO no efluente tratado correspondeu a 323 mg/L.

SST

Na figura seguinte, apresenta-se a evolução da carga de SST, em kg/dia (em cima), com a variação dos respetivos VLE, e da concentração, em mg/L (em baixo), ao longo do ano de 2019.

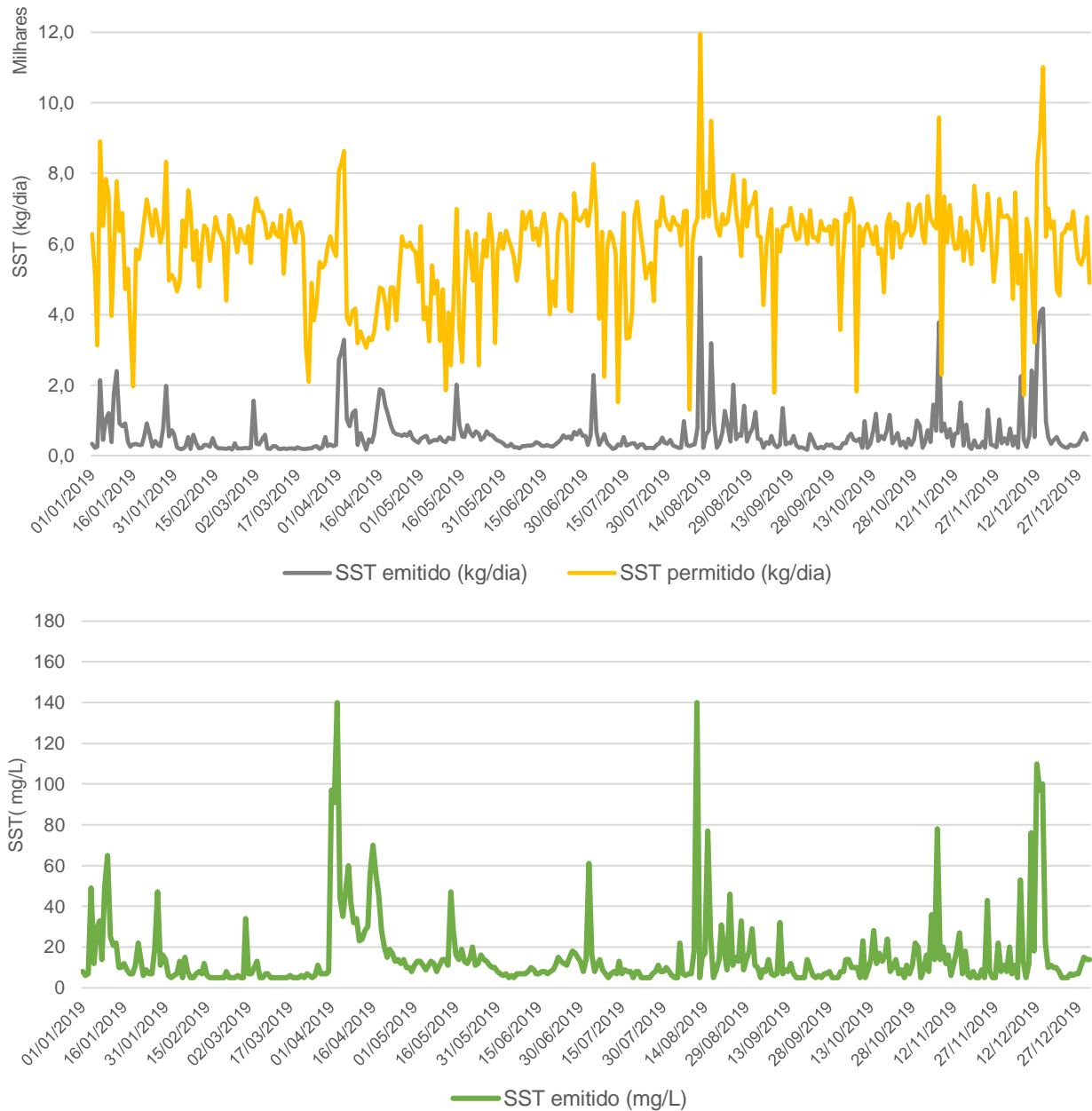


Figura 7.3 | Valores de carga diária de SST emitidos e respetivos VLE (em cima), e concentração (em baixo), para a ETARI 1 ao longo de 2019.

Da análise da figura anterior importa referir o seguinte:

- Não ocorreu nenhuma situação em que a carga emitida é superior ao dobro do valor da carga máxima autorizada;
- A concentração média anual de SST no efluente tratado correspondeu a 15 mg/L.

CBO₅

Na figura seguinte, apresenta-se a evolução da carga de CBO₅, em kg/dia (em cima), com a variação dos respetivos VLE, e da concentração, em mg/L (em baixo), ao longo do ano de 2019.

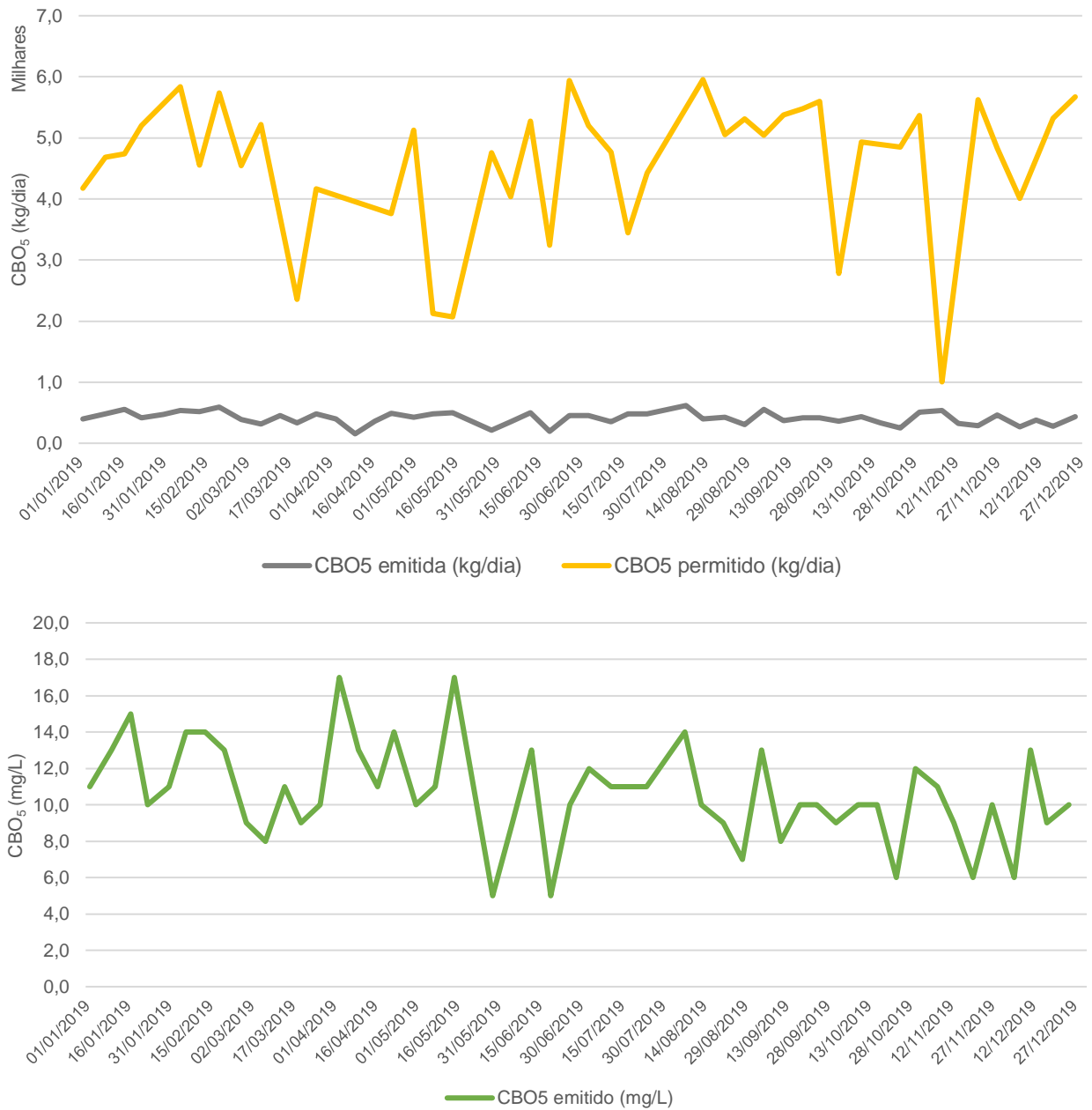


Figura 7.4 | Valores de carga diária de CBO₅ emitido e respetivos VLE (em cima), e concentração (em baixo), para a ETARI 1 ao longo de 2019.

Da análise da figura anterior importa referir o seguinte:

- Não ocorreu nenhuma situação em que a carga emitida é superior ao dobro do valor da carga máxima autorizada;
- A concentração média anual de CBO₅ no efluente tratado correspondeu a 11 mg/L.

AOX

Na figura seguinte, apresenta-se a evolução da carga de AOX em kg/dia (em cima), com a variação dos respetivos VLE, e da concentração, em mg/L (em baixo), ao longo do ano de 2019

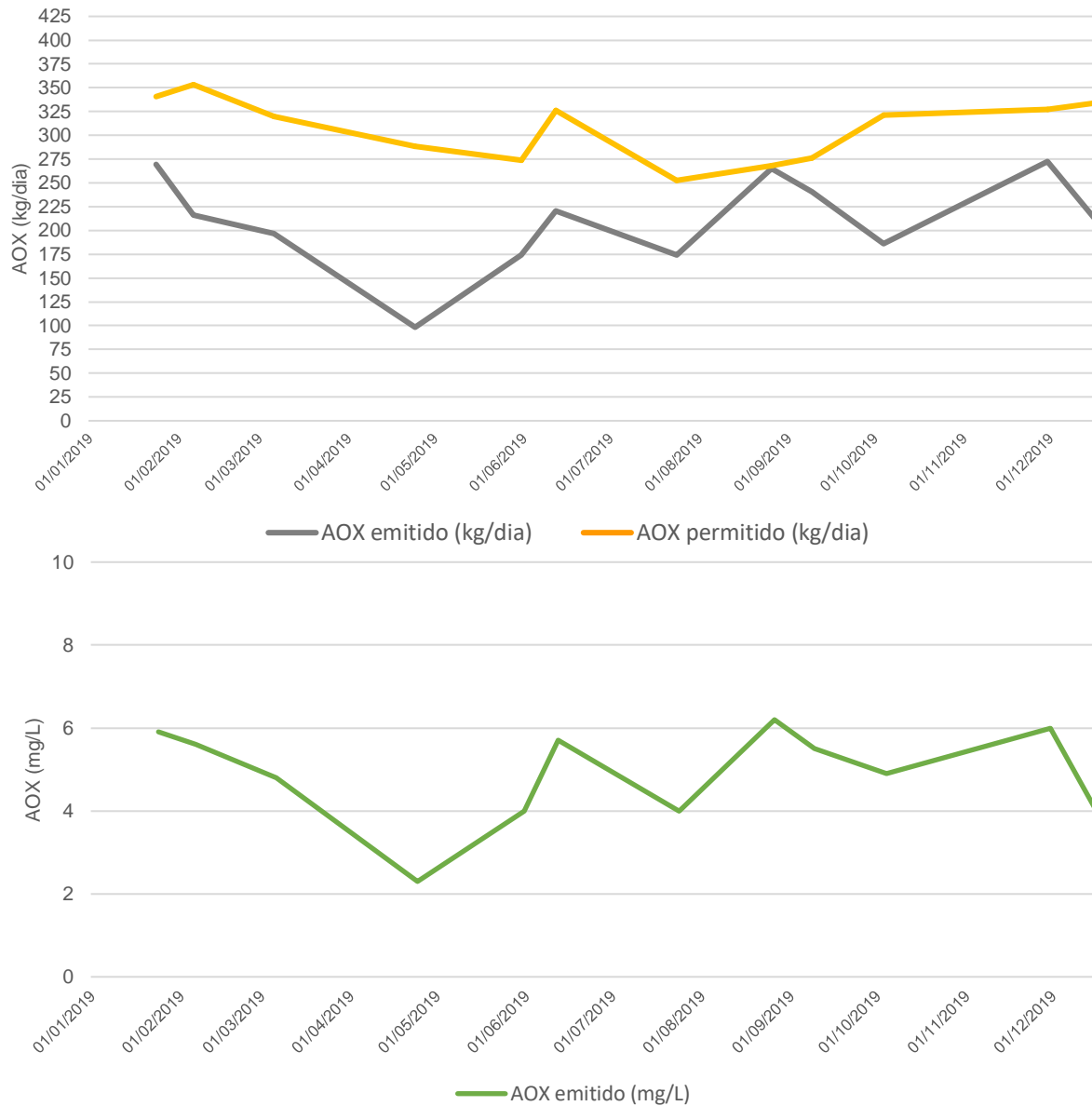


Figura 7.5 | Valores de carga diária de AOX emitido e respetivos VLE (em cima), e concentração (em baixo), para a ETARI 1 ao longo de 2019.

Da análise da figura anterior importa referir o seguinte:

- Não ocorreu nenhuma situação em que a carga emitida é superior ao dobro do valor da carga máxima autorizada;
- A concentração média anual de AOX no efluente tratado correspondeu a 5 mg/L.

Azoto total

Na figura seguinte apresenta-se a evolução da carga de Azoto total em kg/dia (em cima), com a variação dos respetivos VLE, e da concentração, em mg/L (em baixo), ao longo do ano de 2019.

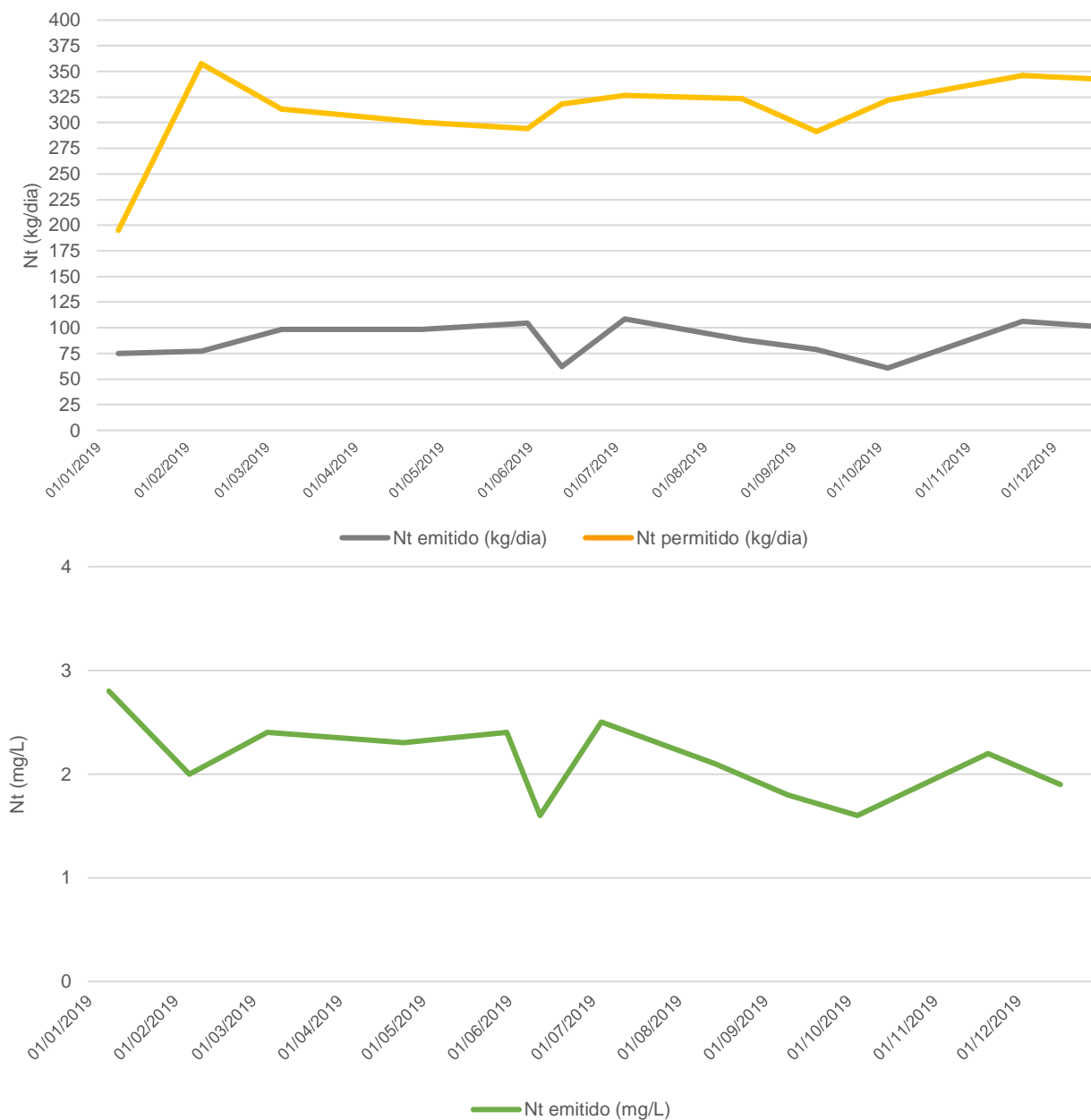


Figura 7.6 | Valores de carga diária de Azoto total emitido e respetivos VLE (em cima), e concentração (em baixo), para a ETARI 1 ao longo de 2019.

Da análise da figura anterior importa referir o seguinte:

- Não ocorreu nenhuma situação em que a carga emitida é superior ao dobro do valor da carga máxima autorizada;
- A concentração média anual de Azoto total no efluente tratado correspondeu a 2 mg/L.

Fósforo total

Na figura seguinte apresenta-se a evolução da carga de Fósforo total em kg/dia (em cima), com a variação dos respetivos VLE, e da concentração, em mg/L (em baixo), ao longo do ano de 2019.

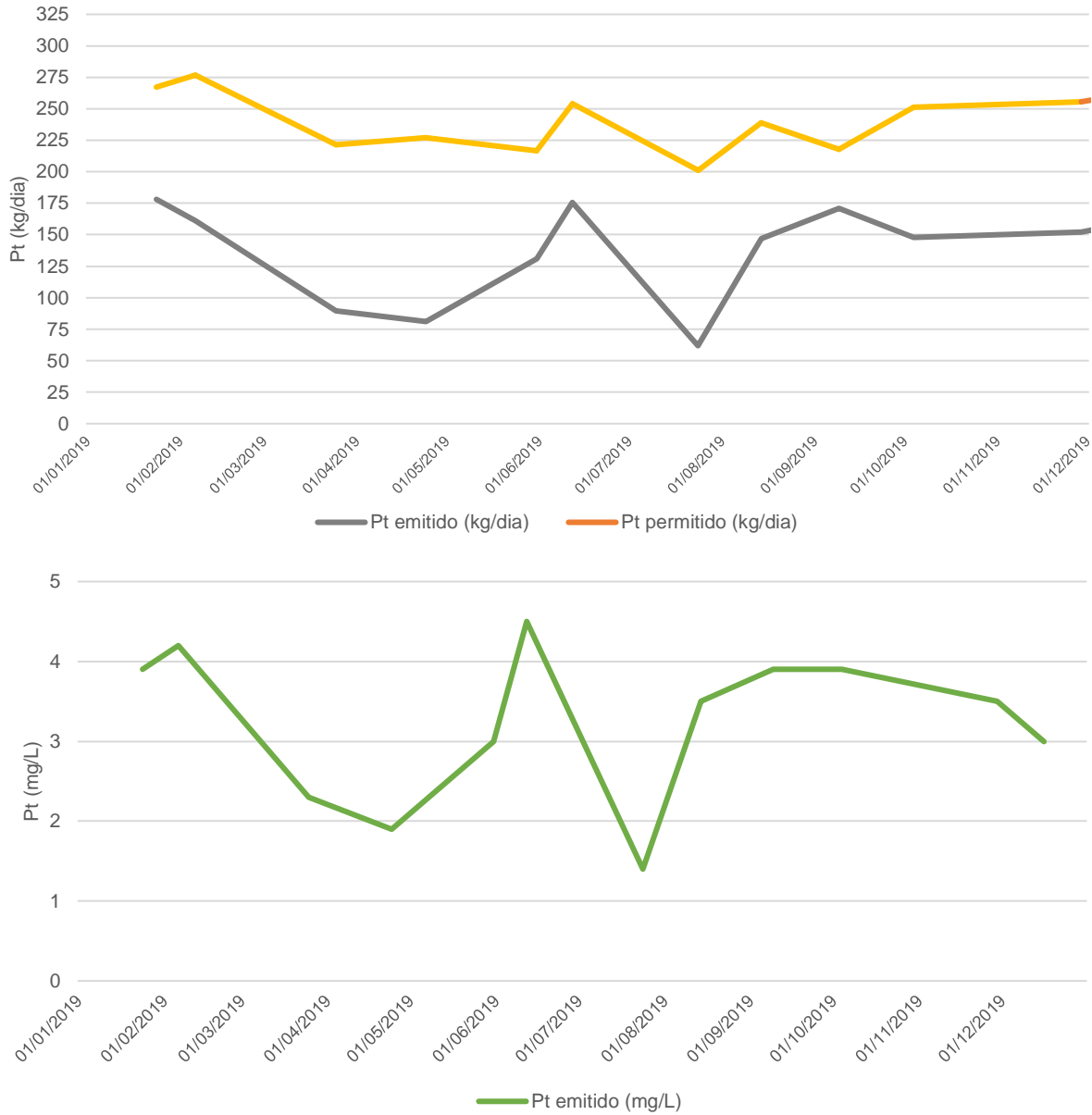


Figura 7.7 | Valores de carga diária de Fósforo total emitido e respetivos VLE (em cima), e concentração (em baixo), para a ETAR 1 ao longo de 2019.

Da análise da figura anterior importa referir o seguinte:

- Não ocorreu nenhuma situação em que a carga emitida é superior ao dobro do valor da carga máxima autorizada;
- A concentração média anual de Fósforo total no efluente tratado correspondeu a 3 mg/L.

7.1.4. Análise crítica do funcionamento da ETARI

Da análise da informação relativa ao funcionamento da ETARI 1, efetuada nos capítulos anteriores, importa salientar os seguintes aspetos:

- O processo biológico da ETARI 1, lamas ativadas, é robusto, isto é, capaz de garantir uma qualidade média do efluente relativamente constante ao longo do tempo, no que se refere à generalidade dos parâmetros (CQO, SST, CBO₅, AOX, Nt e Pt), independentemente das variações quantitativas e qualitativas que sempre podem ocorrer no efluente bruto;
- Face à natureza do efluente bruto (maioritariamente constituído pelo efluente proveniente da produção de pasta) o controlo do processo da ETARI 1 obriga a um esforço adicional (arrefecimento, doseamento de azoto, etc.);
- Não se verificou a ocorrência de nenhum incumprimento ao longo do ano de 2019, isto é, para os parâmetros analisados (CQO, SST, CBO₅, AOX, Nt e Pt), as cargas emitidas para o meio recetor nunca superaram o dobro do valor da carga máxima autorizada;
- Relativamente aos efluentes da ETARI 1, nenhum parâmetro de emissão para a água, em valor médio anual (ano civil), excedeu as cargas estabelecidas.

7.2. Complexo Industrial de Aveiro

7.2.1. Caracterização sumária

O complexo industrial de Aveiro (CIA) é constituído por duas fábricas distintas: uma que produz pasta *kraft* branqueada, proveniente do eucalipto, e outra que produz papel *tissue*. Adicionalmente, integra também uma central de cogeração a biomassa associada à fábrica de pasta e uma central termoelétrica de biomassa para a produção de energia renovável.

A fábrica de pasta iniciou a sua atividade em 1953, através da instalação de uma unidade com a produção nominal inicial de pasta de 144 tAD/dia, onde se produzia pasta *kraft* proveniente de pinho (*Pinus pinaster*). Mais tarde, em 1957, iniciou-se o processo produtivo de pasta crua de eucalipto pelo processo *kraft*.

A fábrica de pasta do CIA produz anualmente cerca de 350 000 toneladas de pasta *kraft* com branqueamento ECF (*Elemental Chlorine Free*). A pasta produzida no CIA é maioritariamente destinada à exportação, sobretudo para os países da União Europeia, sendo que a generalidade destas exportações se efetua pelo porto de Aveiro. Relativamente à produção de papel *tissue*, em 2018 foi concluída a nova fábrica de papel *tissue*, com uma capacidade instalada de 70 000 toneladas (1^a máquina). O projeto inicial prevê a montagem de uma 2^a máquina, aumentando a produção para 140 000 toneladas.

A área do complexo é de 76 ha, e emprega 460 colaboradores com diferentes níveis de habilitações académicas e formações especializadas (dados do Relatório de Sustentabilidade de 2018). O regime de laboração do CIA é 24/24 horas, 7 dias da semana, sendo constituído por três turnos diários.

7.2.2. Licença Ambiental

A Licença Ambiental (LA) n.º 288/2009 foi emitida ao abrigo do Decreto-Lei n.º 194/2000, de 21 de agosto, relativo à Prevenção e Controlo Integrados da Poluição (Diploma PCIP), para a instalação Complexo Industrial de Aveiro relativa à atividade de Fabricação de Pasta (CAE 17110), à atividade de Fabricação de Papel e de Cartão (exceto cartão canelado) (CAE 17120) e Fabricação de artigos de papel para uso doméstico e sanitário (CAE 17220).

Define, entre outros, os limites de produção, consumo de água fresca e os objetivos quantitativos e qualitativos associados ao efluente tratado do CIA, que se resumem nas tabelas seguintes.

A capacidade instalada de produção licenciada, é de 350 000 tSA/ano de pasta produzida pelo processo *Kraft* (ECF). A capacidade instalada de produção licenciada da Nova Fábrica de Papel *tissue* é de 184 690 t/ano.

Relativamente à licença de utilização de recursos hídricos para rejeição de águas residuais, importa salientar a ocorrência de alterações desta, durante o ano de 2019, nomeadamente no que concerne aos limites de emissão expressos em concentração, como consequência da entrada em vigor do último TURH a partir de 8 de outubro de 2019.

O autocontrolo das águas tratadas nas ETARI da instalação, e encaminhadas para um coletor de ligação ao Sistema Multimunicipal da ADCL, SA (Águas do Centro Litoral), SA, e posterior descarga no oceano atlântico através de um emissário submarino, deve ser realizado de acordo com o especificado nas duas tabelas seguintes.

Diariamente nenhum parâmetro de emissão poderá ultrapassar o dobro do VLE autorizado, que se encontra expresso na tabela seguinte.

Tabela 7.4 | Limites de emissão (VLE) impostos à ETARI do CIA – cargas específicas.

Parâmetro	Unidades	Licença Ambiental nº 288		Novo TURH (a partir de 8/10)	
Caudal	m ³ /tAD		46		-
SST	Kg/tAD		1,3		1,2
CQO	Kg/tAD		20		17
CBO ₅	kg/tAD		1,3		-
AOX	kg/tAD		0,24		0,2
N	kg/tAD		0,13		0,13
P	kg/tAD		0,3		0,11

Na tabela seguinte, são apresentados os limites de emissão contemplados no último TURH, que entrou em vigor a 8 de outubro de 2019.

Tabela 7.5 | Limites de emissão (VLE) impostos à ETARI do CIA – Cargas diárias, cargas anuais e concentração.

Parâmetro	Carga máxima admissível (kg/dia)	Carga máxima anual (kg/ano)	Concentração
SST	2174	502 642	43 mg/L
CQO	27 933	6 482 035	620 mg/L
CBO ₅	1840	-	36 mg/L
AOX	397	82 235	6 mg/L
Nt	262	75 154	5 mg/L
Pt	148	42 366	3 mg/L
Triclorometano (CHCl ₃)	1,7	-	25 µg/L
Hidrocarbonetos totais derivados do petróleo C ₁₀₋₄₀	6,6	-	100 µg/L

7.2.3. ETARI

7.2.3.1. Afluentes

Os efluentes que são tratados na ETARI do CIA têm proveniências distintas e incluem:

- O efluente da Fábrica de Pasta;
- O efluente da fábrica de papel *tissue*.

O CIA foi condicionado, ao longo do ano de 2019, pela entrada em funcionamento da nova fábrica de papel *tissue* e, também, pela alteração à licença de utilização de recursos hídricos para rejeição de águas residuais, como referido anteriormente. Deste modo, e porque a informação qualitativa disponível não era suficientemente robusta, optou-se por não se efetuar respetiva análise.

7.2.3.2. Linha de tratamento

A linha de tratamento da ETARI do CIA é constituída por três etapas: pré-tratamento, tratamento primário e tratamento biológico. As principais operações e processos de tratamento que a constituem encontram-se resumidas e identificadas, respetivamente, na tabela e figura seguintes.

Relativamente ao tratamento da fase sólida, isto é, o tratamento das lamas geradas (primárias e secundárias), é materializado através de um espessador gravítico de lamas biológicas, um tanque de mistura de lamas primárias e biológicas e posterior desidratação com recurso a duas prensas de dupla tela.

Tabela 7.6 | Linha de tratamento da fase líquida da ETARI do CIA.

<i>Etapa de Tratamento</i>	<i>Operações e processos</i>
<i>Preliminar</i>	Gradagem grossa
	Neutralização (Ácido sulfúrico e cal)
<i>Tratamento primário</i>	Decantador primário retangular com raspador de fundo, com uma zona inicial em labirinto, destinada à floculação e remoção de gorduras
	Bacia de equalização (25 000 m ³), munida de 6 arejadores/misturadores, para homogeneização do efluente a montante do tratamento biológico
	Dois torres de arrefecimento
<i>Tratamento secundário</i>	Seletor a montante do tratamento biológico, adição de nutrientes
	2 Reatores biológicos de lamas ativadas
	2 decantadores secundários circulares com raspador de fundo



- 1 – Obra de entrada
- 2 – Decantador primário retangular com raspador de fundo e zona inicial destinada à floculação e remoção de gorduras
- 3 – Torres de arrefecimento
- 4 – Bacia de emergência
- 5 – Bacia de equalização
- 6 – Seletor
- 7 – Reator biológico
- 8 – Decantadores secundários circulares com raspadores de fundo

Figura 7.8 | Vista aérea da ETARI do CIA com a respetiva identificação dos órgãos.

7.3. Complexo Industrial da Figueira da Foz

7.3.1. Caracterização sumária

O complexo industrial da Figueira da Foz (CIF) é constituído por duas fábricas distintas: uma que produz pasta *kraft* branqueada, proveniente do eucalipto, designada Navigator Pulp Figueira, e outra que produz papel fino de impressão não revestido (UWF), designada Navigator Paper Figueira. Adicionalmente, integra também uma central de cogeração a biomassa associada à fábrica de pasta para a produção de energia a partir de fontes renováveis, para além de uma cogeração a gás natural de ciclo combinado.

O arranque da atividade produtiva concretizou-se em 1984, quando se iniciou a produção de pasta *kraft*. Mais tarde, foi construída a Fábrica de Papel, com uma capacidade de produção de 250 000 toneladas anuais, cuja produção das primeiras bobines de papel iniciou-se em maio de 1991.

Atualmente, a fábrica de pasta do CIF produz anualmente cerca de 580 000 toneladas de pasta *kraft* com branqueamento ECF (*Elemental Chlorine Free*). A pasta produzida no CIF é totalmente integrada com a produção de papel UWF. No início do ano 2000, foi inaugurada a segunda máquina de papel, permitindo um aumento no volume de produção para 790 000 toneladas anuais.

A área do complexo é de aproximadamente 176 ha, e emprega 1011 colaboradores com diferentes níveis de habilitações académicas e formações especializadas (dados do Relatório de Sustentabilidade de 2018). O regime de laboração do CIF é 24/24 horas, 7 dias da semana, sendo constituído por três turnos diários.

7.3.2. Licença Ambiental

A Licença Ambiental (LA) n.º 426/2012 foi emitida ao abrigo do Decreto-Lei n.º 194/2000, de 21 de agosto, relativo à Prevenção e Controlo Integrados da Poluição (Diploma PCIP), para a instalação Complexo Industrial da Figueira da Foz relativa à atividade de Fabricação de Pasta *kraft* branqueada ECFE (CAE 17110), à atividade de Fabricação de Papel e de Cartão (exceto cartão canelado) – papel fino não revestido (CAE 17120).

Define, entre outros, os limites de produção, captação de água fresca e os objetivos quantitativos e qualitativos associados ao efluente tratado do CIF, que se resumem nas tabelas seguintes.

A capacidade instalada de produção licenciada, é de 589 000 tSA/ano de pasta produzida pelo processo *kraft* (ECF). A capacidade instalada de produção licenciada de papel UWF corresponde a 852 000 t/ano.

Relativamente à licença de utilização de recursos hídricos para rejeição de águas residuais, importa salientar que a validade da mesma terminou a 31 de janeiro de 2019. Atualmente, ainda não foi atribuída uma nova TURH, pelo que, para a prossecução deste estudo, considerar-se-á os VLE estabelecidos nesta.

O autocontrolo das águas tratadas nas ETARI do CIF e posterior descarga no oceano atlântico através de um emissário submarino, deve ser realizado como especificado nas tabelas seguintes.

Tabela 7.7 | Limites de emissão (VLE) impostos à ETARI do CIF – cargas específicas.

Parâmetro	Controlo	Unidades	Pasta	Papel UWF
<i>Caudal</i>	Contínuo	m ³ /t	33	13
<i>SST</i>	Composta - diária	kg/t	1,5	0,4
<i>CQO</i>	Composta - diária	kg/t	15	1,6
<i>CBO₅</i>	Composta – semanal	kg/t	1,5	0,25
<i>AOX</i>	Composta - Quinzenal	kg/t	0,2	0,005
<i>N</i>	Composta - mensal	kg/t	0,2	0,1
<i>P</i>	Composta - mensal	kg/t	0,2	0,008

Tabela 7.8 | Limites de emissão (VLE) impostos à ETARI do CIF – concentrações.

Parâmetro	Unidades	VLE
<i>SST</i>	(mg L)	50
<i>CQO</i>	(mg/L)	400
<i>CBO₅</i>	(mg/L)	40
<i>AOX</i>	(mg/L)	5
<i>N</i>	(mg/L)	8
<i>P</i>	(mg/L)	5

Nenhum parâmetro de emissão, em valores médios mensais, pode exceder as concentrações referidas. Diariamente nenhum parâmetro de emissão poderá ultrapassar o dobro do valor da concentração máxima autorizada. Adicionalmente, nenhum parâmetro de emissão, em valor médio anual, pode exceder as cargas definidas por Processo de Produção (pasta e papel).

Para além dos parâmetros acima referidos, a licença ambiental também pressupõe a necessidade de avaliar outros parâmetros semestralmente, através de amostragem composta, nomeadamente: Zinco, Cobre total, Cádmio total, Chumbo total e Níquel total. O parâmetro triclorometano deverá ser sujeito a amostragem composta mensalmente.

7.3.3. ETARI

7.3.3.1. Afluentes

Os efluentes que são tratados na ETARI do CIF têm proveniências distintas e incluem:

- O efluente da Fábrica de Pasta, correspondente à linha de tratamento 1 (LT1, efluente Norte), associada a efluentes mais carregados:
 - Rede de efluente alcalino, que inclui os efluentes originários da produção de pasta, caldeiras auxiliares, lixiviados do aterro de Resíduos Não-Perigosos (RNP) e águas pré-tratadas nos 6 separadores de hidrocarbonetos existentes em diversos pontos da unidade fabril;
 - Rede de efluente ácido, que inclui os efluentes originários do processo de branqueamento (preparação de produtos químicos e tiragem da pasta), efluentes industriais da Central de cogeração a gás natural, e, ocasionalmente, efluentes provenientes da preparação de madeiras.

- O efluente da fábrica de papel *UWF*, correspondente à linha de tratamento 2 (LT2, Efluente Sul) a efluentes menos carregados, que incluem os afluentes provenientes:
 - Da fábrica de papel;
 - Da preparação de madeiras (mas poderá em situações pontuais encontrar-se ligado à conduta de efluente ácido da pasta de papel);
 - Do forno de cal;
 - Da caustificação da fábrica de pasta;
 - Da Speciality Minerals Portugal, S.A;
 - Do separador de hidrocarbonetos (águas pré-tratadas).

A caracterização quantitativa e qualitativa dos efluentes LT1 (Norte) e LT2 (Sul) relativa ao ano de 2019, resumem-se nas tabelas seguintes

Tabela 7.9 | Caracterização quantitativa e qualitativa do afluente à ETARI do CIF (LT1, efluente Norte), relativa ao ano de 2019.

	Caudal	SST		CQO		CBO₅		AOX		N		P	
	m³/mês	kg/mês	mg/L	kg/mês	mg/L	kg/mês	mg/L	kg/mês	mg/L	kg/mês	mg/L	kg/mês	mg/L
<i>Janeiro</i>	1 133 467	232 361	205	1 287 619	1136	391 046	345	32 304	28,5	6 801	6,0	6121	5,4
<i>Fevereiro</i>	1 228 072	288 597	235	1 536 318	1251	485 088	395	34 386	28,0	4 667	3,8	4421	3,6
<i>Março</i>	1 426 299	181 140	127	1 859 893	1304	599 045	420	41 363	29,0	7131	5,0	5277	3,7
<i>Abril</i>	1 278 860	352 965	276	1 509 055	1180	473 178	370	36 448	28,5	5 755	4,5	7162	5,6
<i>Mai</i>	1 468 767	264 378	180	1 581 862	1077	572 819	390	42 594	29,0	10 722	7,3	17772	12,1
<i>Junho</i>	1 438 020	181 191	126	1 252 515	871	675 869	470	18 694	13,0	7 046	4,9	6615	4,6
<i>Julho</i>	1 448 141	157 847	109	1 417 730	979	427 202	295	19 550	13,5	6 517	4,5	6372	4,4
<i>Agosto</i>	1 475 505	280 346	190	1 733 718	1175	450 029	305	17 706	12,0	6 345	4,3	5902	4,0
<i>Setembro</i>	659 538	184 671	280	728 130	1104	211 052	320	7 914	12,0	4 551	6,9	2506	3,8
<i>Outubro</i>	837 965	196 084	234	803 608	959	163 403	195	10 391	12,4	2 598	3,1	2514	3,0
<i>Novembro</i>	739 307	194 438	263	903 433	1222	247 668	335	11 237	15,2	4 066	5,5	1848	2,5
<i>Dezembro</i>	858 727	412 189	480	1 242 578	1447	403 602	470	14 169	16,5	14 684	17,1	3778	4,4
Acumulado	13 992 667	2 926 206	-	15 856 460	-	5 100 002	-	286 756	-	80 882	-	70 288	-
Média	1 166 056	243 850	225	1 321 372	1142	425 000	359	23 896	20	6 740	6	5 857	5

Tabela 7.10 | Caracterização quantitativa e qualitativa do afluente à ETAR do CIF (LT2, efluente Sul), relativa ao ano de 2019.

	Caudal	SST		CQO		CBO₅		AOX		N		P	
	m³/mês	kg/mês	mg/L	kg/mês	mg/L	kg/mês	mg/L	kg/mês	mg/L	kg/mês	mg/L	kg/mês	mg/L
<i>Janeiro</i>	791 276	916 298	1 158	617 987	781	280 903	355	269	0,3	5 697	7,2	293	0,4
<i>Fevereiro</i>	795 977	531 713	668	495 894	623	195 014	245	247	0,3	7 084	8,9	199	0,3
<i>Março</i>	789 377	1 285 106	1 628	1 071 185	1 357	449 945	570	308	0,4	7 420	9,4	316	0,4
<i>Abril</i>	821 963	1 210 751	1 473	905 803	1 102	386 323	470	222	0,3	12 494	15,2	1 562	1,9
<i>Mai</i>	858 502	1 157 261	1 348	994 145	1 158	412 081	480	283	0,3	12 277	14,3	472	0,6
<i>Junho</i>	798 542	1 319 990	1 653	701 120	878	375 315	470	256	0,3	10 381	13,0	759	1,0
<i>Julho</i>	803 703	901 755	1 122	977 303	1 216	341 574	425	305	0,4	8 037	10,0	402	0,5
<i>Agosto</i>	814 532	804 758	988	810 459	995	362 467	445	277	0,3	4 969	6,1	448	0,6
<i>Setembro</i>	808 588	784 330	970	749 432	923	428 552	530	315	0,4	15 687	19,4	283	0,4
<i>Outubro</i>	911 780	1 268 286	1 391	572 434	628	144 517	159	415	0,5	5 380	5,9	228	0,3
<i>Novembro</i>	800 128	1 656 265	2 070	308 849	386	256 041	320	552	0,7	7 761	9,7	40	0,1
<i>Dezembro</i>	731 261	157 221	215	317 367	434	182 815	250	293	0,4	12 797	17,5	146	0,2
Acumulado	9 725 629	11 993 733	-	8 521 978	-	3 815 546	-	3 742	-	109 983	-	5 147	-
Média	817 670	999 478	1 315	710 165	914	317 962	406	312	0,38	9 165	10,8	429	0,6

Da análise da informação disponível relativa à qualidade do afluente à ETARI, importa salientar os seguintes aspetos:

- A concentração de matéria em suspensão pode-se considerar como sendo relativamente elevada, nomeadamente se comparada com as concentrações comumente associadas e afluentes urbanos;
- A relação CBO₅/CQO é, em termos médios, de 0,47, o que à partida poderá indiciar uma biodegradabilidade razoável, todavia, potencialmente limitada e que exige uma adaptação da biomassa bacteriana;
- A presença de AOX (compostos orgânicos halogenados) decorre dos reagentes utilizados na fábrica de pasta;
- A presença de azoto é baixa, o que indicia a necessidade deste nutriente ser doseado, sob pena de, mesmo na presença de biomassa adaptada, o processo biológico ser fortemente penalizado;
- A presença de fósforo é igualmente baixa o que poderá indiciar a necessidade deste nutriente ser doseado, sob pena de, mesmo na presença de biomassa adaptada, o processo biológico ser fortemente penalizado.

7.3.3.2. Linha de tratamento

A linha de tratamento da ETARI do CIF é constituída por três etapas: pré-tratamento, tratamento primário e tratamento biológico. As etapas de tratamento preliminar e primário do dividem-se em duas linhas de tratamento, relativas à Fábrica de Pasta (LT1) e à Fábrica de Papel (LT2)

As principais operações e processos de tratamento que as constituem encontram-se resumidas e identificadas, respetivamente, na tabela e figura seguintes.

Relativamente ao tratamento da fase sólida, isto é, o tratamento das lamas primárias e secundárias, é materializado através de duas linhas de tratamento paralelas, uma destinada ao tratamento de lamas primárias, com espessador gravítico e posterior desidratação com recurso a uma prensa, e outra destinada ao tratamento de lamas secundárias também com espessador gravítico e posterior desidratação com recurso a três prensas.

Tabela 7.11 | Linha de tratamento da fase líquida da ETARI do CIF.

Etapa de Tratamento	Linha de tratamento	Operações e processos
<i>Preliminar</i>	LT1 (Afluente Norte)	Gradagem grossa Neutralização consoante as necessidades ácidas ou básicas do efluente (com adição de cal ou ácido sulfúrico, respetivamente)
	LT2 (Afluente Sul)	Gradagem grossa
<i>Tratamento primário</i>	LT1	Os efluentes ácido e alcalino da Fábrica de Pasta são conduzidos à ETARI por tubagens distintas Mistura de efluente ácido e alcalino Decantador primário circular (DP1)
	LT2	Decantador primário circular (DP2)
	Efluente misto (LT1 + LT2)	Mistura dos efluentes das linhas LT1 e LT2 a jusante do tratamento primário
<i>Tratamento secundário</i>	Efluente misto (LT1 + LT2)	Torre de Arrefecimento Seletor 2 Reatores biológicos de lamas ativadas 3 Decantadores secundários circulares



- 1 – Torre de espuma e bacia de neutralização
- 2 – Decantador primário (DP1)
- 3 – Decantador primário (DP2)
- 4 – Seletor
- 5 – Reatores biológicos
- 6 – Decantadores secundários
- 7 – Espessadores de lamas primárias e biológicas
- 8 – Edifício da desidratação de lamas (prensas)

Figura 7.9 | Vista aérea da ETARI do CIF com a respetiva identificação dos órgãos.

7.3.3.3. Qualidade do efluente tratado

Foram disponibilizados os resultados das análises realizadas em 2019, relativamente à qualidade do efluente final, isto é, à saída do tratamento secundário.

Os parâmetros CQO, SST foram amostrados diariamente, os parâmetros CBO₅, Azoto total e Fósforo total foram amostrados semanalmente, e os Compostos Organoclorados (AOX) foram amostrados mensalmente.

Relativamente ao parâmetro pH, os valores registados ao longo do ano de 2019 (no efluente tratado), oscilaram entre 7,2 – 8,4, com um valor médio mensal correspondente a 7,6.

As figuras seguintes resumem a informação disponibilizada para cada um daqueles parâmetros, tendo sido incluídos os respetivos VLE.

CQO

Na figura seguinte, apresenta-se a evolução da carga de CQO, em kg/dia (em cima), e da concentração, em mg/L (em baixo), ao longo do ano de 2019, bem como a variação do respetivo VLE.

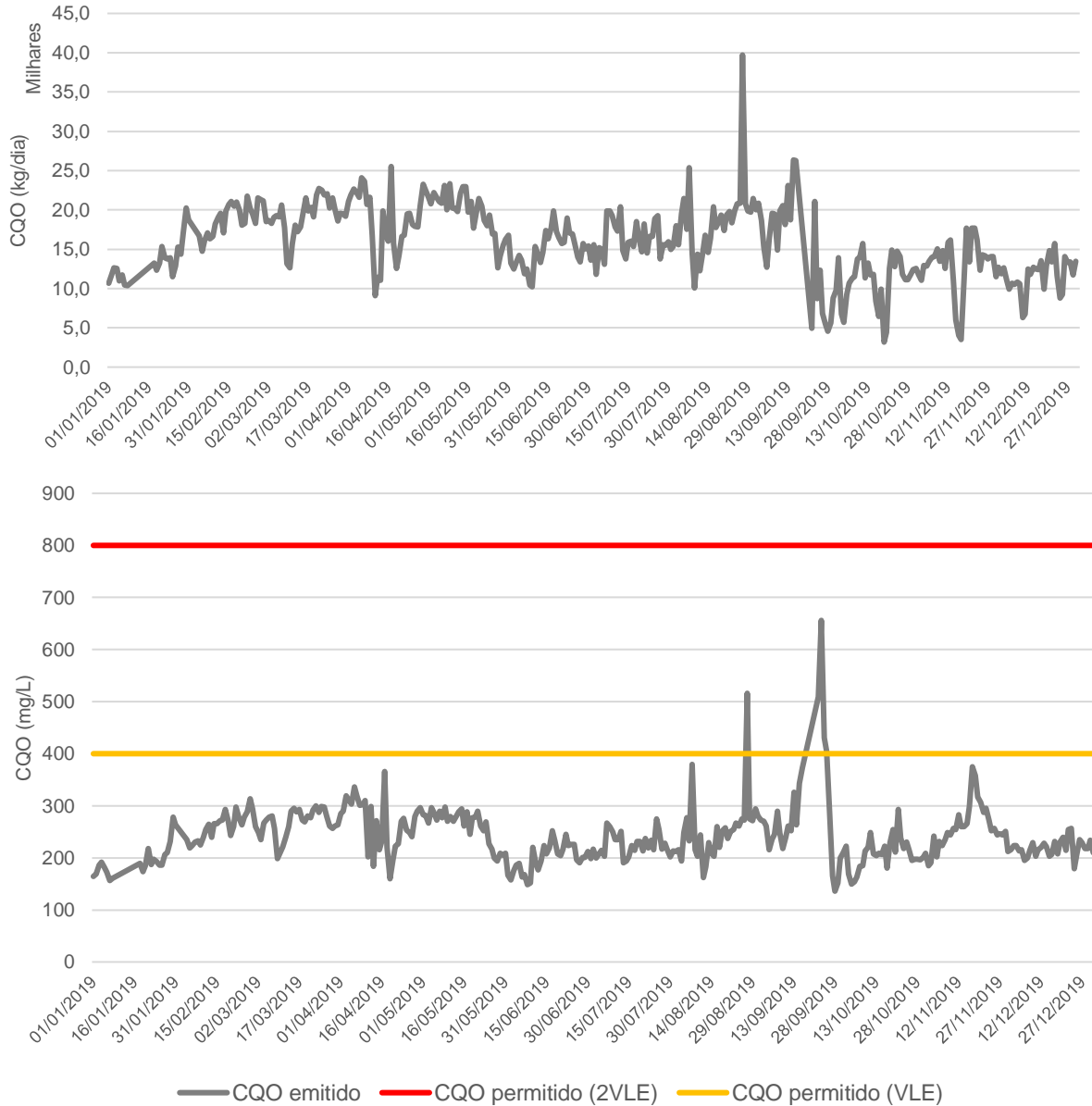


Figura 7.10 | Valores de carga diária emitida (em cima) e concentração (em baixo) e respetivos VLE de CQO ao longo de 2019.

Da análise da figura anterior importa referir o seguinte:

- Não se verificaram incumprimentos, isto é, emissões superiores ao dobro do valor da concentração máxima autorizada (2VLE);
- A concentração média mensal de emissões de CQO é inferior ao VLE estabelecido;
- As emissões de CQO, em valor médio anual, não superaram as cargas definidas por processo de produção.

SST

Na figura seguinte, apresenta-se a evolução da carga de SST, em kg/dia (em cima), e da concentração, em mg/L (em baixo), ao longo do ano de 2019, bem como a variação do respetivo VLE.

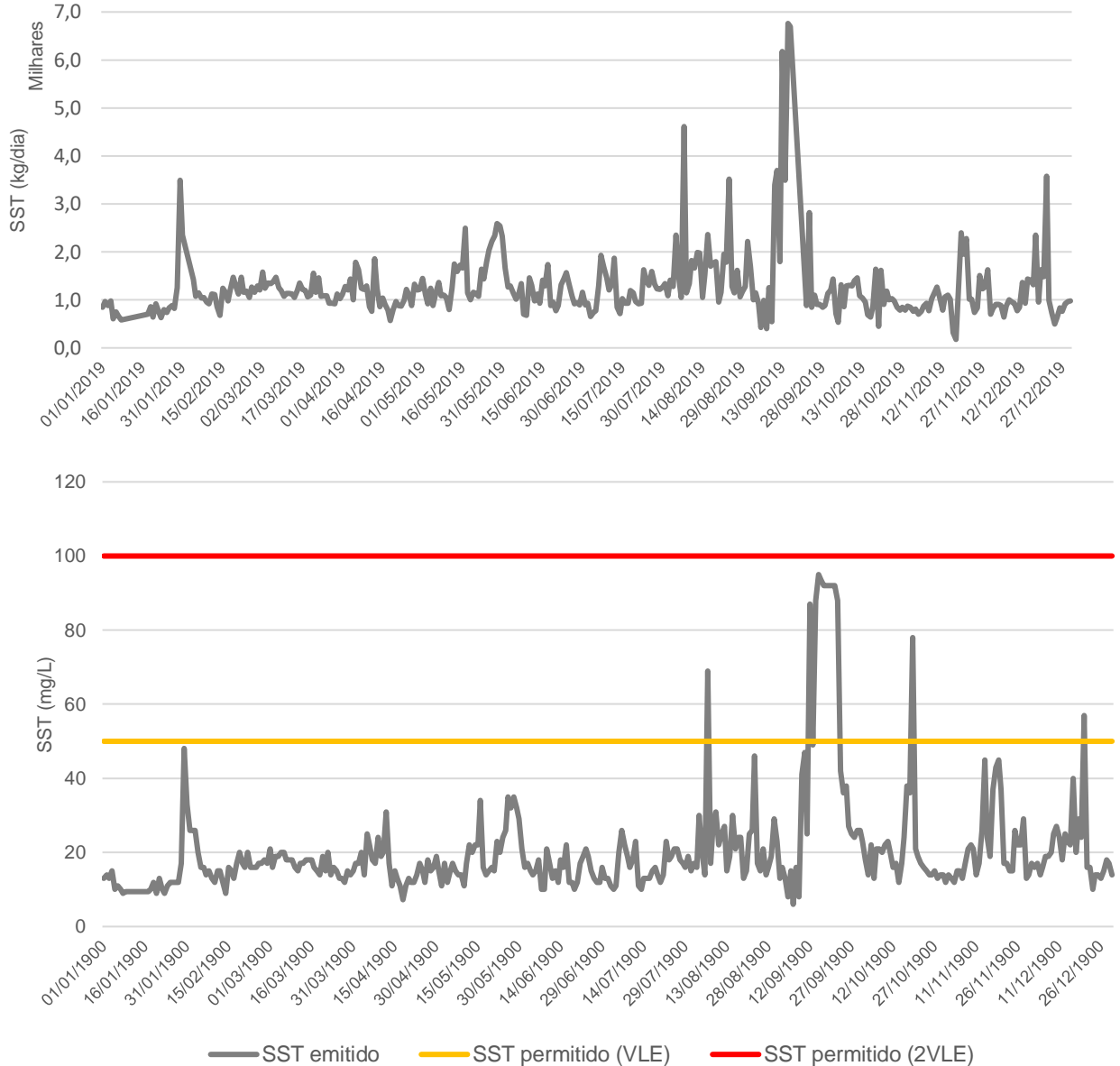


Figura 7.11 | Valores de carga diária emitida (em cima) e concentração (em baixo) e respetivos VLE de SST ao longo de 2019.

Da análise da figura anterior importa referir o seguinte:

- Não se verificaram incumprimentos, isto é, emissões superiores ao dobro do valor da concentração máxima autorizada (2VLE);
- A concentração média mensal de emissões de SST é inferior ao VLE estabelecido;
- As emissões de SST, em valor médio anual, não superaram as cargas definidas por processo de produção.

CBO₅

Na figura seguinte, apresenta-se a evolução da carga de CBO₅ em kg/dia (em cima), e da concentração, em mg/L (em baixo), ao longo do ano de 2019, bem como a variação do respetivo VLE.

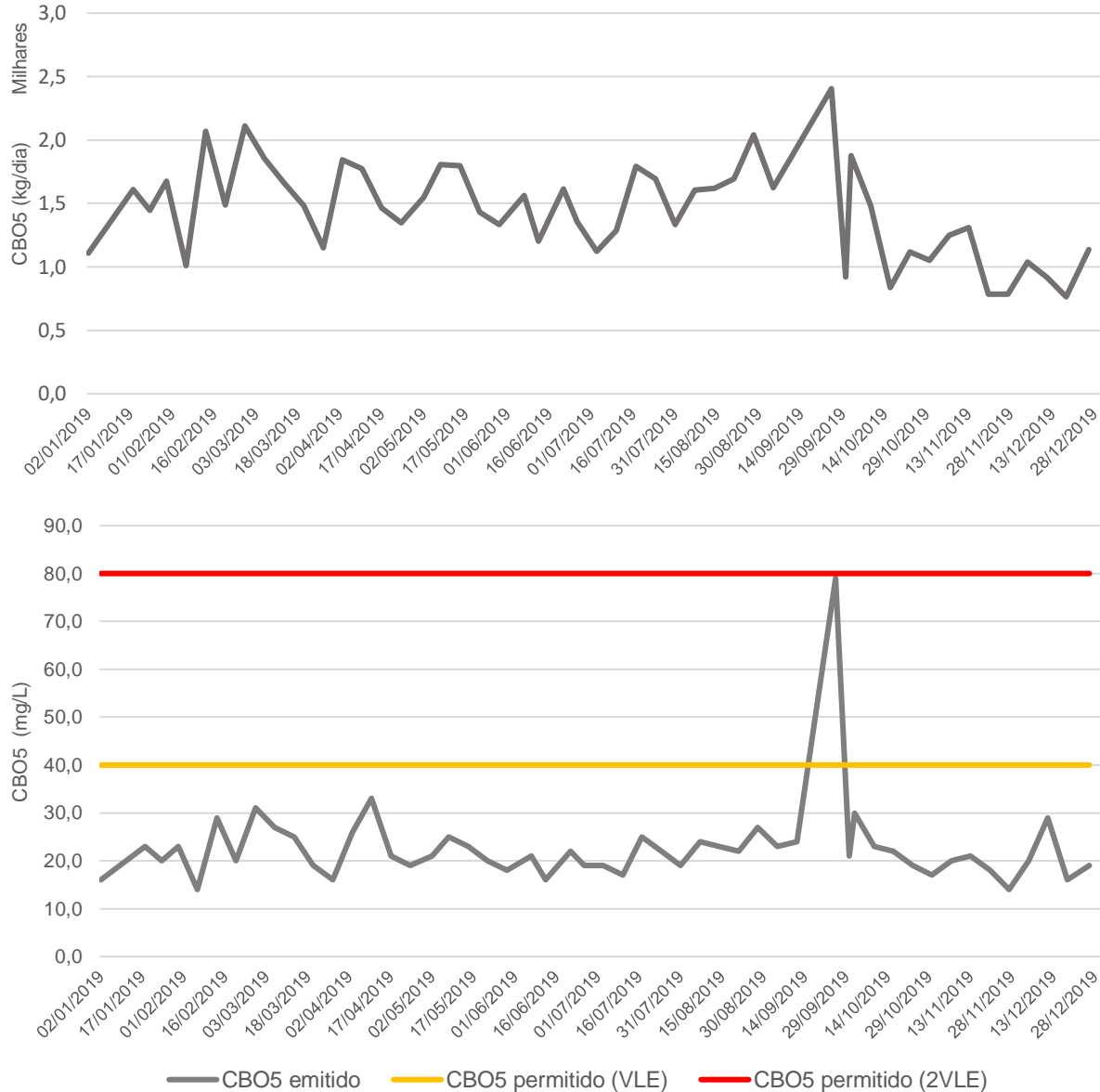


Figura 7.12 | Valores de carga diária emitida (em cima) e concentração (em baixo) e respetivos VLE de CBO₅ ao longo de 2019.

Da análise da figura anterior importa referir o seguinte:

- Não se verificaram incumprimentos, isto é, emissões superiores ao dobro do valor da concentração máxima autorizada (2VLE);
- A concentração média mensal de emissões de CBO₅ é inferior ao VLE estabelecido;
- As emissões de CBO₅, em valor médio anual, não superaram as cargas definidas por processo de produção.

AOX

Na figura seguinte, apresenta-se a evolução da carga de AOX, em kg/mês (em cima), e da concentração, em mg/L (em baixo), ao longo do ano de 2019, bem como a variação do respetivo VLE.



Figura 7.13 | Valores de carga diária emitida (em cima) e concentração (em baixo) e respetivos VLE de AOX ao longo de 2019.

Da análise da figura anterior importa referir o seguinte:

- Não se verificaram incumprimentos, isto é, emissões superiores ao dobro do valor da concentração máxima autorizada (2VLE);
- A concentração média mensal de emissões de AOX é inferior ao VLE estabelecido;
- As emissões de AOX, em valor médio anual, não superaram as cargas definidas por processo de produção.

Azoto total

Na figura seguinte, apresenta-se a evolução da carga de Azoto total, em kg/dia (em cima), e da concentração, em mg/L (em baixo), ao longo do ano de 2019, bem como a variação do respetivo VLE.

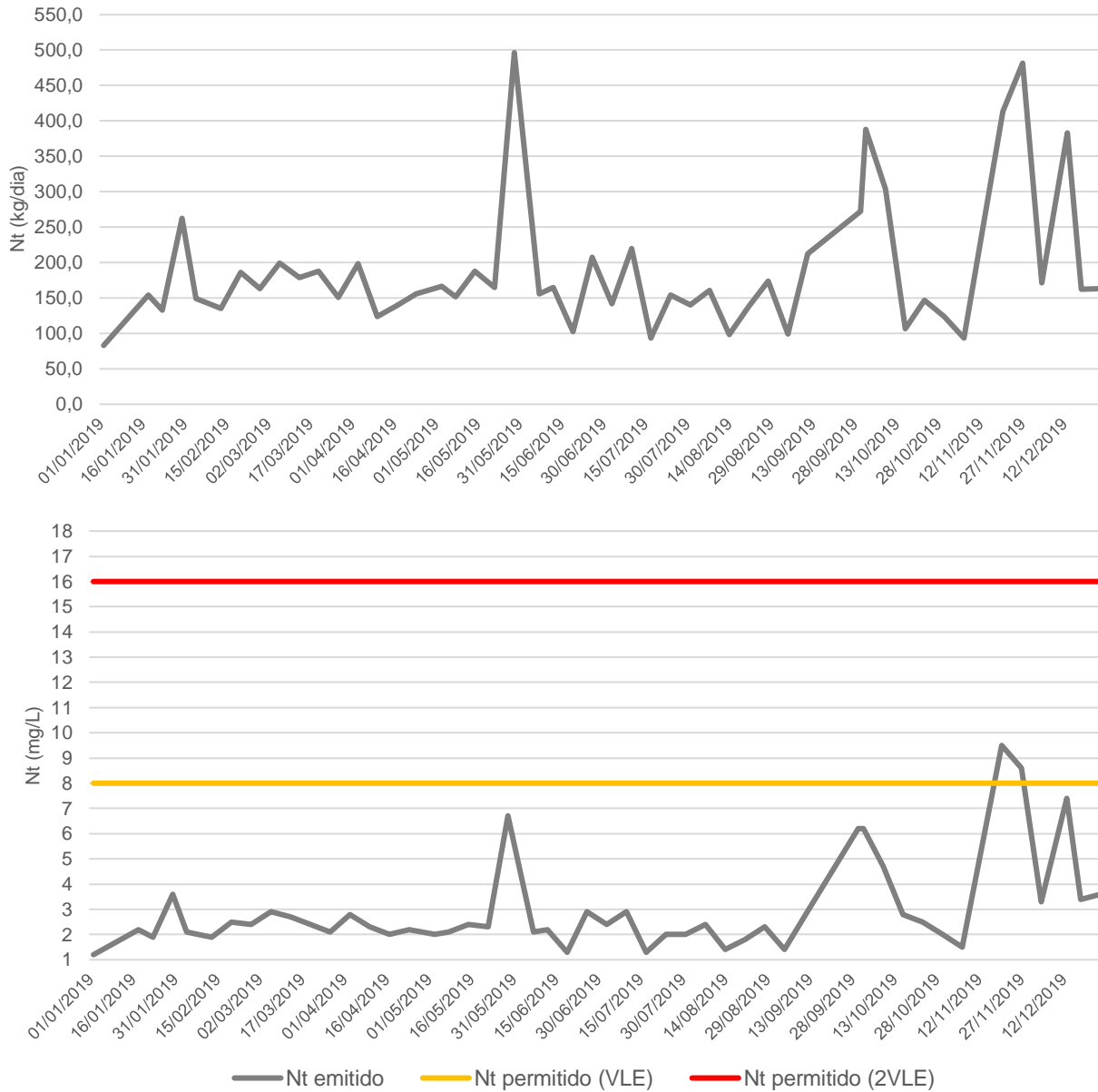


Figura 7.14 | Valores de carga diária emitida (em cima) e concentração (em baixo) e respetivos VLE de Azoto total ao longo de 2019.

Da análise da figura anterior importa referir o seguinte:

- Não se verificaram incumprimentos, isto é, emissões superiores ao dobro do valor da concentração máxima autorizada (2VLE);
- A concentração média mensal de emissões de Azoto total é inferior ao VLE estabelecido;
- As emissões de Azoto total, em valor médio anual, não superaram as cargas definidas por processo de produção.

Fósforo total

Na figura seguinte, apresenta-se a evolução da carga de Fósforo total, em kg/dia (em cima), e da concentração, em mg/L (em baixo), ao longo do ano de 2019, bem como a variação do respetivo VLE.

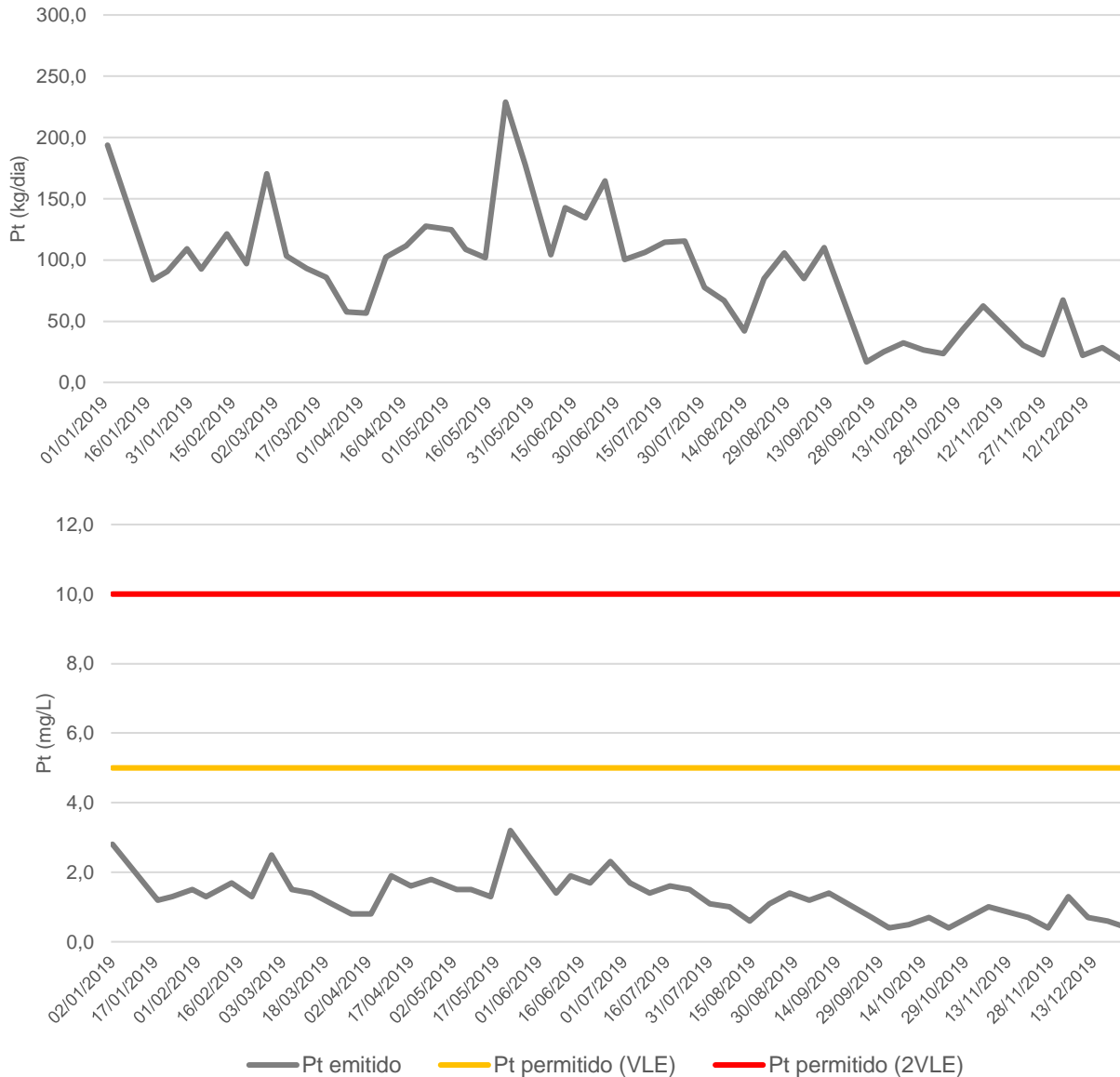


Figura 7.15 | Valores de carga diária emitida (em cima) e concentração (em baixo) e respetivos VLE de Fósforo total ao longo de 2019.

Da análise da figura anterior importa referir o seguinte:

- Não se verificaram incumprimentos, isto é, emissões superiores ao dobro do valor da concentração máxima autorizada (2VLE);
- A concentração média mensal de emissões de Fósforo total é inferior ao VLE estabelecido;
- As emissões de Fósforo total, em valor médio anual, não superaram as cargas definidas por processo de produção.

7.3.4. Análise crítica do funcionamento da ETARI

Da análise da informação relativa ao funcionamento da ETARI do CIF, efetuada nos capítulos anteriores, importa salientar os seguintes aspetos:

- O tratamento secundário consiste num processo de lamas ativadas. Tipicamente, estes processos são robustos e razoavelmente eficientes, isto é, capazes de garantir uma qualidade média do efluente relativamente constante ao longo do tempo, no que se refere à generalidade dos parâmetros (CQO, SST, CBO5 AOX, N e P), independentemente das variações quantitativas e qualitativas que sempre podem ocorrer no efluente bruto;
- De acordo com os dados disponibilizados, a eficiência média de remoção de CQO, ao longo do ano de 2019, variou entre 38 e 82%, com um valor médio anual correspondente a 69%;
- A eficiência média do tratamento primário na remoção de SST, ao longo do ano de 2019, variou entre 74 – 97%, com um valor médio anual correspondente a 82%;
- A eficiência média de remoção de AOX, ao longo do ano de 2019, variou entre 54 – 87%, com um valor médio anual correspondente a 72%;
- Não se verificou a ocorrência de nenhum incumprimento ao longo do ano de 2019, isto é, para os parâmetros analisados (CQO, SST, CBO₅, AOX, Nt e Pt), as concentrações emitidas para o meio recetor nunca superaram o dobro do valor da carga máxima autorizada;
- Para os vários parâmetros analisados, as emissões, em valor médio mensal, não superaram o valor da carga máxima autorizada;
- Para os vários parâmetros analisados, as emissões, em valor médio anual, não superaram as cargas definidas por processo de produção.

8. Síntese e conclusões

De acordo com o trabalho realizado, importa referir os seguintes aspetos:

- A produção de pasta *kraft* constitui a grande maioria da produção mundial, o que decorre de permitir utilizar todos os tipos de madeira como matéria prima, incluindo as de baixa qualidade; as fibras que decorrem do processo são mais fortes e resistentes; o processo de recuperação de reagentes químicos e a valorização energética é mais simples e flexível; permite uma economia de escala, o que se torna vantajoso em termos do mercado e os riscos ambientais são mais baixos;
- Apesar da indústria da pasta e do papel ser reconhecida com uma grande utilizadora de água, o consumo tem vindo a diminuir de um modo significativo (cerca de 90%) ao longo das últimas décadas, decorrendo da legislação ambiental em vigor, do custo da energia e da valorização crescente do recurso água;
- A água no processo industrial é utilizada como um elemento essencial na produção direta de pasta e de papel, no transporte da matéria prima e de químicos nas diferentes etapas de produção, incluindo: cozimento; branqueamento; remoção de tinta; lavagem; refinação; limpeza e moldagem;
- Para além do volume significativo de efluente produzido, as indústrias da pasta de papel contribuem para a emissão de poluentes no meio recetor. A caracterização qualitativa dos efluentes associados à produção de pasta *kraft*, inclui, geralmente, matéria orgânica (lenhina), e inorgânica, halogénios orgânicos adsorvíveis (AOX) e cor, e deverão ser devidamente geridos e tratados por forma a procurar minimizar os impactes negativos no meio recetor;
- Em termos da emissão de poluentes, a grande preocupação da indústria decorre da presença de AOX e de cor nos efluentes provenientes da produção de pasta de papel, que são devidas, maioritariamente, à presença de lenhina e os seus derivados a partir dos processos de digestão, branqueamento e recuperação de químicos;
- Nas indústrias de grande dimensão, o volume de efluente tratado que é descarregado no meio recetor é significativo. Como tal, a redução das substâncias de difícil biodegradação, incluindo alguns aditivos químicos, a emissão de nutrientes (fósforo e azoto), passíveis de contribuírem para fenómenos de eutrofização nos meios recetores, e a descarga de sólidos suspensos e dissolvidos, continua a ser um desafio com o qual as indústrias da pasta e papel se deparam.

No que respeita às tecnologias de tratamento, importa realçar que:

- O recurso ao tratamento físico-químico é uma prática recorrente e tem como principal objetivo a remoção de sólidos suspensos e matéria flutuante, partículas coloidais, compostos tóxicos e cor. Este tipo de tratamento inclui o conjunto de operações de mistura, floculação, sedimentação e decantação, flotação e filtração, e de processos químicos (por exemplo precipitação através do doseamento de reagentes e adsorção;

- Como alternativa aos processos convencionais de coagulação/floculação, os processos eletroquímicos poderão permitir a obtenção de resultados mais interessantes;
- O recurso a tecnologias de membranas tem vindo a crescer devido à elevada eficiência de remoção de determinados compostos, que lhes está associada. No entanto, apresentam custos de investimento e de exploração elevados e, por outro lado, dão origem a volumes consideráveis de concentrado;
- Os processos de adsorção têm igualmente sido objeto de avaliação, sendo materializados por vários agentes incluindo carvão ativado em pó, sílica e cinzas;
- O recurso a oxidações químicas tem constituído outra das áreas de investigação e socorre-se, normalmente, de agentes oxidativos, incluindo o ozono, peróxido de hidrogénio, permanganato, dióxido de cloro, cloro ou oxigénio;
- Os processos biológicos são mais favoráveis relativamente aos custos envolvidos, ambientalmente mais sustentáveis e significativamente eficazes na redução da CQO e CBO. Contudo, no âmbito do tratamento de efluentes provenientes do processo *kraft*, os processos convencionais de tratamento biológico não são eficientes na remoção de cor e de compostos recalcitrantes e, como tal, o recurso a sistemas híbridos (utilização conjunta de processos biológicos e de etapas físico-químicas) tem vindo a ser frequentemente utilizada;
- Os processos biológicos aeróbios comumente utilizados na indústria da pasta incluem as lamas ativadas, nas suas múltiplas variantes, constituindo o processo de tratamento globalmente mais utilizado;
- Os processos biológicos anaeróbios são, por vezes, utilizados antes da etapa de tratamento aeróbia, constituindo uma alternativa com uma melhor relação custo-eficiência, comparativamente aos processos biológicos aeróbios, principalmente devido a não ser necessário o recurso a arejamento.

No contexto do grupo *The Navigator Company*, os complexos industriais de Setúbal (CIS), Aveiro (CIA) e Figueira da Foz (CIF), que produzem pasta de papel através do processo *kraft*, estão dotados de ETARI que incluem tratamento primário e processos biológicos aeróbios de lamas ativadas e que, genericamente podem ser caracterizados do seguinte modo:

- Os tratamentos secundários responsáveis por assegurar o tratamento dos efluentes provenientes da produção de pasta são processos robustos e razoavelmente eficientes, isto é, capazes de garantir uma qualidade média do efluente relativamente constante ao longo do tempo, no que se refere à generalidade dos parâmetros (CQO, SST, CBO₅, AOX, Nt e Pt), independentemente das variações quantitativas e qualitativas que sempre podem ocorrer no efluente bruto;
- Para os parâmetros analisados (CQO, SST, CBO₅, AOX, Nt e Pt), as ETARI do CIS e CIF não registaram incumprimentos, uma vez que as cargas emitidas para o meio recetor nunca superaram o dobro do valor da carga máxima autorizada;
- Admite-se que a otimização de alguns dos parâmetros operacionais, nomeadamente os que se dizem respeito ao processo biológico de lamas ativadas, possa contribuir para

melhorar a eficiência de remoção de alguns dos parâmetros, nomeadamente no que se refere à CQO, SST e N.

Por fim, importa salientar a temática relativa à reutilização de água residual industrial tratada, devido à sua variada aplicabilidade e vantagens associadas. Isto é, as indústrias da pasta e do papel deverão otimizar a sua gestão ambiental, procurando convergir para soluções que materializem uma exploração mais sustentável dos recursos hídricos.

Referências bibliográficas

- Abbasi, T., & Abbasi, S. (2010). Biomass energy and the environmental impacts associated with its production and utilization. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(3), 919-937. Obtido de <https://ideas.repec.org/a/eee/rensus/v14y2010i3p919-937.html>
- Abedinzadeh, N., Shariat, M., Monavari, S. M., & Pendashteh, A. (2018). Evaluation of color and COD removal by Fenton from biologically(SBR) pre-treated pulp and paper wastewater. *Process Safety and Environmental Protection*, 116, 82–91. doi:<https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.01.015>
- Achoka, J. (2002). The efficiency of oxidation ponds at the Kraft pulp and paper mill at Webuye in Kenya. *Water Research*, 36(5), 1203-1212. doi:[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00325-6](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00325-6)
- Ammary, B. (2004). Nutrients requirements in biological industrial wastewater treatment. *African Journal of Biotechnology*, 3(4), 236-238. doi:<https://doi.org/10.5897/AJB2004.000-2042>
- Asano, T., Burton, F., Leverenz, H., & Tsuchisashi, R. (2007). Water Reuse: Issues, Technologies, and Applications. Em M. & AECOM. McGraw Hill.
- Ashrafi, O., Yerushalmi, L., & Haghghat, F. (2015). Wastewater treatment in the pulp-and-paper industry: A review of treatment processes and the associated greenhouse gas emission. *Jornal of Environmental Management*, 158, 146-157. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.05.010>
- Barneto, A. G., Vila, C., & Ariza, J. (2011). Eucalyptus kraft pulp production: Thermogravimetry monitoring. *Thermochimica Acta*, 520(1-2), pp. 110-120. doi:<https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.03.027>
- Bayr, S., Kaparaju, P., & Rintala, J. (2013). Screening pretreatment methods to enhance thermophilic anaerobic digestion of pulp and paper mill waste water treatment secondary sludge. *Chemical Engineering Journal*, 223, 479-486. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.02.119>
- Bengtsson, S., Werker, A., Christensson, M., & Welander, T. (2008). Production of polyhydroxyalkanoates by activated sludge treating a paper mill wastewater. *Bioresource Technology*, 99(3), 509-516. doi:<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.01.020>
- Blanco, A., Hermosilla, D., & Negro, C. (2015). Water Reuse Within the Paper Industry. (D. F.-K. (eds.), Ed.) *Wastewater Reuse and Current Challenges*, pp. 213-237. doi:https://doi.org/10.1007/698_2015_360
- Boroski, M., Rodrigues, A., Garcia, J., Gerola, A., Nozaki, J., & Hioka, N. (2008). The effect of operational parameters on electrocoagulation – flotation process followed by photo catalysis applied to the decontamination of water effluents from cellulose and paper

- factories. (J.Hazard.Matter.160, Ed.) *Journal of Hazardous Materials*, 160(1), 135-141. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.02.094>
- Bryant, C. (2010). Updating a model of pulp and paper wastewater treatment in a partial-mix aerated stabilization basin system. *Water Science Technology*, 62(6), 1248-1255. doi:<https://www.doi.org/10.2166/wst.2010.934>
- Bryant, C., Barkley, W., Garrett, R., & Gardner, D. (1997). Biological nitrification of kraft wastewater. *Water Science and Technology*, 35(2-3), 147-153. doi:[https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(96\)00926-2](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(96)00926-2)
- Buzzini, A., & Pires, E. (2007). Evaluation of a upflow anaerobic sludge blanket reactor with partial recirculation of effluent used to treat wastewaters from pulp and paper plants. *Bioresource Technology*, 98(9), 1838-1848. doi:<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.06.030>
- Buzzini, A., Gianotti, P., & Pires, E. (2005). UASB performance for bleached and unbleached kraft pulp synthetic wastewater treatment. *Chemosphere*, 59(1), 55-61. doi:<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.09.102>
- Buzzini, A., Miwa, D., Motheo, A., & Pires, E. (2006). Use of electrochemical oxidation process as post-treatment for the effluents of a UASB reactor treating cellulose pulp mill wastewater. *Water Science & Technology*, 54(2), 207-213. doi:<https://doi.org/10.2166/wst.2006.507>
- Cabrera, M. N. (2017). Pulp Mill Wastewater: Characteristics and Treatment. *Biological Wastewater Treatment and Resource Recovery*, 2, pp. 119-139. doi:<http://dx.doi.org/10.5772/67537>
- CELPA. (2018). *Boletim Estatístico Indústria Papeleira Portuguesa*. Obtido de <http://www.celpa.pt/category/boletins-estatisticos/>
- CEPI. (2018). *KEY STATISTICS European pulp & paper industry*.
- Chanworrawoot, K., & Hunsom, M. (2012). Treatment of wastewater from pulp and paper mill industry by electrochemical methods in membrane reactor. *Journal of Environmental Management*, 113, 399-406. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.09.021>
- Chen, W., & Horan, N. (1998). The treatment of a high strength pulp and paper mill effluent for wastewater re-use II) biological sulphate removal from effluent with a low COD/Sulphate ratio. *Environmental Technology*, 19(2), 163-171. doi:<https://doi.org/10.1080/09593330.1998.9618627>
- Ciputra, S., Antony, A., Phillips, R., Richardson, D., & Leslie, G. (2010). Comparison of treatment options for removal of recalcitrant dissolved organic matter from paper mill effluent. *Chemosphere*, 81(1), 86-91. doi:<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.06.060>

- Clark, T., Dare, P., & Bruce, M. (1997). Nitrogen fixation in an aerated stabilization basin treating bleached kraft mill wastewater. *Water Environment Research*, 69(5), 1039-1046. doi:<https://www.doi.org/10.2307/25044956>
- Comissão Europeia. (2015). Best Available Techniques (BREF P&P) Reference Document for the Production of Pulp, Paper and Board. *Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (Integrated Pollution Prevention and Control)*. Luxembourg: Joint Research Centre.
- Dahl, O. (2008). Process modifications to reduce effluent loads. Em D. O, *Environmental management and control* (1 ed., pp. 70-84). Helsinki: Paperi Ja Puu Oy.
- Deshmukh, N., Lapsiya, K., Savant, D.V, Chiplonkar, S., & Yeole, T. (2009). Upflow anaerobic filter for the degradation of adsorbable organic halides (AOX) from bleach composite wastewater of pulp and paper industry. *Chemosphere*, 75(9), 1179-1185. doi:<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.02.042>
- Diez, M., D, Castillo, G., Aguilar, L., Vidal, G., & Mora, M. (2002). Operational factors and nutrient effects on activated sludge treatment of Pinus radiata kraft mill wastewater. *Bioresource Technology*, 83(2), 131-138. doi:[https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00204-8](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00204-8)
- Dilek, F., & Gökçay, C. (1994). Treatment of Effluents from Hemp-Based Pulp and Paper Industry I. Waste Characterization and Physico-Chemical Treatability. *Water Science Technology*, 29(9), 161-163. doi:<https://doi.org/10.2166/wst.1994.0468>
- Dubiski, C., Branion, R., & Lo, K. (2001). Biological treatment of pulp mill wastewater using sequencing BREF P&P reactors. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 36, 1245-1255. doi:<https://doi.org/10.1081/ESE-100104875>
- Ekstrand, E.-M., Larsson, M., Truong, X.-B., Cardell, L., Borgstrom, Y., Björn, A., Karlsson, A. (2013). Methane potentials of the Swedish pulp and paper industry – A screening of wastewater effluents. Em Ekstrand, M. Larsson, X.-B. Truong, L. Cardell, Y. Borgstrom, A. Björn, A. Karlsson, *Applied Energy* (Vol. 112, pp. 507-517). doi:<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.12.072>
- Eskelinen, K., Särkkä, H., Kurniawan, T. A., & Sillanpää, M. (2010). Removal of recalcitrant contaminants from bleaching effluents in pulp and paper mills using ultrasonic irradiation and Fenton-like oxidation, electrochemical treatment, and/or chemical precipitation: A comparative study. *Desalination*, 225(1-3), 179-187. doi:<https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.12.024>
- Fernandes. (2007). *Modelização de um Digestor Contínuo de Cozimento Kraft*. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.
- Fernandes, L., Lucas, M., Maldonado, M., Oller, I., & Sampaio, A. (2014). Treatment of pulp mill waste water by *Cryptococcus podzolicus* and solar photo-Fenton: a case study. *Chemical Engineering Journal*, 245, 158-165. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.02.043>

- Franta, J., & Wilderer, P. (1997). Biological treatment of papermill wastewater by sequencing BREF P&Pch reactor technology to reduce residual organics. *Water Science and Technology*, 35(1), 129-136. doi:<https://doi.org/10.2166/wst.1997.0029>
- Garg, S. K., & Tripathi, M. (2011). Strategies for Decolorization and Detoxification of Pulp and Paper Mill Effluent. In D. Whitacre, Em S. K. Garg, & M. Tripathi, *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* (Vol. 212, pp. 113-136). New York: Springer. doi:https://www.doi.org/10.1007/978-1-4419-8453-1_4
- Gavrilescu, M., Teodosiu, C., & Lupu, L. (2008). Strategies and Practices for Sustainable Use of Water in Industrial Papermaking Processes. *Engineering in Life Sciences*, 8(2), 99-124. doi:<https://doi.org/10.1002/elsc.200720236>
- Ghaly, M., Jamil, T., El-seesy, I., Souaya, E., & Nasr, A. (2011). Treatment of highly polluted paper mill waste water by solar photocatalytic oxidation with synthesized nanoTiO₂. *Chemical Engineering Journal*, 168(1), 446-454. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.01.028>
- Ghoreishi, S., & Haghghi, M. (2007). Chromophores removal in pulp and paper mill effluent via hydrogenation-biological BREF P&Pch reactors. *Chemical Engineering Journal*, 127(1-3), 59-70. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.09.022>
- Gönder, Z., Arayici, S., & Barlas, H. (2012). Treatment of pulp and paper mill waste water using ultra filtration process: optimization of the fouling and rejections. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 51(17), 6184-6195. doi:<https://www.doi.org/10.1021/ie2024504>
- Gordon, G., & Rosenblatt, A. (2005). Chlorine Dioxide: The Current state of the art. *Ozone: Science and Engineering*, 27(3), 203-207. doi:<https://doi.org/10.1080/01919510590945741>
- Hamm, U., Bobek, B., & Goyysching, L. (1991). Anaerobic treatment of waste-water from wastepaper converting paper-mills. *Papier* 45, V55-V63.
- Hazrati, H., & Shayegan, J. (2011). Upgrading activated sludge systems and reduction in excess sludge. *Bioresource Technology*, 102, 10327-10333.
- Helbe, A., Schlayer, W., Liechti, P., A, Jenny, R., & Mubiust, C. (1999). Advanced effluent treatment in the pulp and paper industry with a combined process of ozonation and fixed bed biofilm reactors. *Water Science and Technology*, 40(11-12), 343-350. doi:[https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(99\)00737-4](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(99)00737-4)
- Herstad, S., & Basta, J. (1997). Comparative characterization of the bleach plant effluents from modern ECF bleaching—eucalyptus and softwood pulps. *30th pulp & paper annual meeting, ABTCP.*, (pp. 49-62). São Paulo, Brazil.
- Hubbe, M. A., Metts, J. R., Daphne Hermosilla, M., Blanco, A., Yerushalmi, L., Haghghat, F., Elliott, A. (2016). Wastewater Treatment and Reclamation: A Review of Pulp and Paper

- Industry Practices and Opportunities. *BioResources*, 11(3), 7953-8091. Obtido de https://ojs.cnr.ncsu.edu/index.php/BioRes/article/view/BioRes_11_3_Review_Hubbe_Wastewater_Treatment_Reclamation/4692
- Johansson, T. (2012). *Application of membrane bioreactors in the pulp and paper industry*. Master's Thesis, Uppsala University, Environmental and Aquatic Civil Engineering, Uppsala, Sweden.
- Kamali, M., & Khodaparast, Z. (2014). Review on recent developments on pulp and paper mill. (E. a. Safety, Ed.) *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 114, 5. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.05.005>
- Kemmeny, T., & Banerjee, S. (1997). Relationships among effluent constituents in bleached kraft pulp mills. *Water Research*, 31(7), 1589-1594. doi:[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(96\)00397-1](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(96)00397-1)
- Kishimoto, N., Nakagawa, T., Okada, H., & Mizutani, H. (2010). Treatment of paper and pulp mill waste water by ozonation combined with electrolysis. *Journal of Water and Environment Technology*, 8(2), 99-109. doi:<https://doi.org/10.2965/jwet.2010.99>
- Kortekaas, S., Wijngaarde, R., Klomp, J.-W., Gatze, L., & Field, J. (1998). Anaerobic treatment of hemp thermomechanical pulping wastewater. *Water Research*, 32(11), 3362-3370. doi:[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00120-1](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00120-1)
- Kostamo, A., Holmbom, A., & Kukkonen, A. (2004). Fate of wood extractives in wastewater treatment plants at kraft pulp mills and mechanical pulp mills. *Water Research*, 38(4), 972–982. doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2003.10.051>
- Krotscheck, A., & Sixta, H. (2008). Recovery. Em *Handbook of Pulp* (pp. 967–996). WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.
- Leiviskäa, T., Nurmesniemi, H., Pöykiö, R., Rämö, J., Kuokkanen, T., & Pellinen, J. (2008). Effect of biological wastewater treatment on the molecular weight distribution of soluble organic compounds and on the reduction of BOD, COD and P in pulp and paper mill effluent. *Water Research*, 42(14), 3952-3960. doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.06.016>
- Lerner, M., Stahl, N., & Galil, N. (2007). Comparative study of MBR and activated sludge in the treatment of paper mill wastewater. *Water Science Technology*, 55(6), 23-29. doi:<https://www.doi.org/10.2166/wst.2007.208>
- Lewis, R., Nothrop, S., Chow, C., Everson, A., D., & Leeuwen, J. (2013). Color formation from pre and post-coagulation treatment of *Pinus radiata* sulfite pulp mill wastewater using nutrient limited aerated stabilisation basins. *Separation and Purification Technology*, 114, 1-10. doi:<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.04.022>
- Li, Y., Y.Park, S., & Zhu, J. (2011). Solid-state anaerobic digestion for methane production from organic waste. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(1), 821-826. doi:<https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.07.042>

- Lin, H., Gao, W., Meng, F., Liao, Q., Leung, K., Zhao, L., Hong, H. (2012). Membrane Bioreactors for Industrial Wastewater Treatment: A Critical Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 677-740.
- Lin, H., Liao, B.-Q., Chen, J., Gao, W., Wang, L., Wang, F., & Lu, X. (2011). New insights into membrane fouling in a submerged anaerobic membrane bioreactor based on characterization of cake sludge and bulk sludge. *Bioresource Technology*, 102(3), 2373-2379. doi:<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.10.103>
- Lucas, M., Peres, J., Amor, C., Prieto-rodríguez, L., & Maldonado, M. (2012). Tertiary treatment of pulp mill waste water by solar photo-Fenton. *Journal of Hazardous Materials*, 225-226, 173–181. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.05.013>
- Mahmood, T., & Elliot, A. (2006). Activated Sludge Process Modification for Sludge Yield Reduction Using Pulp and Paper Wastewater. *Journal of Environmental Engineering*, 132(9), 10-19. doi:[https://www.doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2006\)132:9\(1019\)](https://www.doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2006)132:9(1019))
- Mansour, L. B., Ksentini, I., & Elleuch, B. (2007). Treatment of wastewaters of paper industry by coagulation–electroflotation. *Desalination*, 208(1-3), 31-41. doi:<https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.04.072>
- Manttari, M., Kuosa, M., Kallas, J., & Nystrom, M. (2008). Membrane filtration and ozone treatment of biologically treated effluents from the pulp and paper industry. *Journal of Membrane Science*, 309(1-2), 112–119. doi:<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.10.019>
- Matafonova, G., Shirapova, G., Zimmer, C., Giffhorn, F., BREF P&Poev, V., & Kohring, G.-W. (2006). Degradation of 2,4-dichlorophenol by *Bacillus* sp. isolated from an aeration pond in the Baikalsk pulp and paper mill (Russia). *International Biodeterioration & Biodegradation*, 58(3-4), 209-212. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2006.06.024>
- Metcalf & Eddy. (2014). *Wastewater Engineering Treatment and Resource Recovery* (Fifth edition ed.). New York: Mc Graw Hill Education.
- Milestone, C., Stuthridge, T., & Fulthorpe, R. (2007). Role of high molecular mass organics in colour formation during biological treatment of pulp and paper wastewater. *Water Science & Technology*, 55(6), 191-198. doi:<https://doi.org/10.2166/wst.2007.228>
- Morais, J., & Zamora, P. (2005). Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates. *Journal of Hazardous Materials*, 123(1-3), 181-186. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.03.041>
- Morgan-Sagastume, F., & Allen, D. (2003). Effects of temperature transient conditions on aerobic biological treatment of wastewater. *Water Research*, 37(15), 3590-3601. doi:[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00270-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00270-7)
- Munkittrick, K., Servos, M., Carey, J., & Van, G. (1997). Environmental impacts of pulp and paper wastewater: evidence for a reduction in environmental effects at north American pulp

- mills since 1992. *Water Science Technology*, 35(2-3), 329-338. doi:<https://doi.org/10.2166/wst.1997.0550>
- Olejnik, K. (2011). Water Consumption in Paper Industry - Reduction Capabilities and the Consequences. Em A. T. (Eds.), *Security of Industrial Water Supply and Management* (pp. 113-129). Springer. doi:<https://doi.org/10.1007/978-94-007-1805-0>
- Oller, L., Malato, S., & Sánchez-Pérez, J. (2011). Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review. *Science of The Total Environment*, 4141-4166.
- Ortega-Clemente, A., Ponce-Noyola, M., Montes-Horcasitas, M., Vicent, M., Barrera-Cortés, J., & Poggi-Varaldo, H. (2007). Semi-continuous treatment of recalcitrant anaerobic effluent from pulp and paper industry using hybrid pellets of *Trametes versicolor*. *Water Science Technology*, 55(6), 125-133. doi:<https://doi.org/10.2166/wst.2007.220>
- Patt, R., Kordsachia, O., & Suttinger, R. (2011). Global sustainability megaforges in shaping the future of the European pulp and paper industry towards a bioeconomy. Em W.-V. V. Co, *Pulp* (pp. 477-50). doi:<https://doi.org/10.1002/14356007.a18>
- Pokhrel, D., & Viraraghavan, T. (2004). Treatment of pulp and paper mill wastewater—a review. *Science of The Total Environment*, 333(1-3), 37-58. doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.05.017>
- Qu, X., Xi, Gao, W., Han, M., Chen, A., & Liao, B. (2012). Integrated thermophilic submerged aerobic membrane bioreactor and electrochemical oxidation for pulp and paper effluent treatment – towards system closure. *Bioresource Technology*, 116, 1-8. doi:<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.04.045>
- Ragunathan, R., & Swaminathan, K. (2004). Biological treatment of a pulp and paper industry effluent by *Pleurotus* spp. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 20(4), 389-393. doi:<https://www.doi.org/10.1023/B:WIBI.0000033064.63031.1c>
- RAIZ. (2018). *Cor do Efluente final de Setúbal - 5º Relatório Intercalar Proposta de soluções*. The Navigator Company.
- Rajeshwari, K., Balakrishnan, M., Kansal, A., Lata, K., Kishore, V., & G. (2000). State-of-the-art of anaerobic digestion technology for industrial wastewater treatment. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 4(2), 135-156. doi:[https://doi.org/10.1016/S1364-0321\(99\)00014-3](https://doi.org/10.1016/S1364-0321(99)00014-3)
- Ramos, D. I., Poznyakal, T., Chairez, I., & Córdova, R. (2009). Remediation of lignin and its derivatives from pulp and paper industry wastewater by the combination of chemical precipitation and ozonation. *Journal of Hazardous Materials*, 169(1-3), 428-434. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.152>

- Razali, M., Ahmad, Z., & Ariffin, A. (2011). Treatment of pulp and paper mill waste water with various molecular weight of polyDADMAC induced flocculation. *Chemical Engineering Journal*, 166(2), 529-535. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.11.011>
- Renault, F., Sancey, B., Charles, J., Morin-crini, N., Badot, P., Winterton, P., & Crini, G. (2009). Chitosan flocculation of cardboard-mill secondary biological wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 155(3), 775-783. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.023>
- Rintala, J., & Lepisto, S. (1992). Anaerobic treatment of thermomechanical pulping whitewater at 35–70°C. *Water Research*, 26(10), 1297-1305. doi:[https://doi.org/10.1016/0043-1354\(92\)90124-M](https://doi.org/10.1016/0043-1354(92)90124-M)
- Ruas, D., Munteer, A., Lopes, A., Gomes, B., Brandão, F., & Girondoli, L. (2007). Combined chemical biological treatment of bleached eucalypt kraft pulp mill effluent. *Water Science & Technology*, 55(6), 143-150. doi:<https://doi.org/10.2166/wst.2007.222>
- S.A., N. P. (2018). *Resumo Não-Técnico. Setúbal*.
- S.Tripathi, C., & Allen, D. (1999). Comparison of mesophilic and thermophilic aerobic biological treatment in sequencing BREF P&Pch reactors treating bleached kraft pulp mill effluent. *Water Research*, 33(3), 836-846. doi:[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00260-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00260-7)
- Sainlez, M., & Heyen, G. (2013). Comparison of supervised learning techniques for atmospheric pollutant monitoring in a Kraft pulp mill. *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 246, 329-334. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cam.2012.06.026>
- Sandberg, M., & Holby, O. (2008). Black liquor and alkaline shocks in a multiple stage biological treatment plant. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 7(4), 335-344. doi:<https://doi.org/10.1139/S08-007>
- Saravanan, V., & Sreerishnan, T. (2005). Bio-physico-chemical treatment for removal of colour from pulp and paper mill effluents. *Journal of Scientific and Industrial Research*, 64(1), 61-64. Obtido de https://www.researchgate.net/publication/228515891_Bio-physico-chemical_treatment_for_removal_of_colour_from_pulp_and_paper_mill_effluents/citations
- Schnell, A., Hodson, P., Steel, P., Melcer, H., & Carey, J. (2000). Enhanced biological treatment of bleached kraft mill effluents - II. Reduction of mixed function oxygenase (MFO) induction in fish. *Water Research*, 34(2), 501-509. doi:[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00161-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00161-X)
- Sevimli, M. (2005). Post-Treatment of Pulp and Paper Industry Wastewater by Advanced Oxidation Processes. *The Journal of the International Ozone Association*, 27(1). doi:<https://doi.org/10.1080/01919510590908968>
- Shankar, R., Singh, L., & Mondal, P. C. (2013). Removal of lignin from wastewater through eletro-coagulation. *World Journal of Environmental Engineering*, 1(2), 16-20. Obtido de <http://pubs.sciepub.com/wjee/1/2/1>

- Silva, A. (2019). Valorização do Efluente Tratado da Indústria Papeleira em Usos Compatíveis. *Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia do Ambiente – Perfil de Engenharia Sanitária*.
- Singh, P., & Thakur, I. (2006). Colour removal of anaerobically treated pulp and paper mill effluent by microorganisms in two steps bioreactor. *Bioresource Technology*, 97(2), 218-223. doi:<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.02.022>
- Sixta, H. (2008). Pulp properties and applications. Em H. Sixta, *Handbook of Pulp* (pp. 1009-1067). WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. doi:<https://doi.org/10.1002/9783527619887.ch11>
- Smook, G. A. (2003). *Handbook for pulp & paper technologists*. Vancouver-B.C.: Tappi Press.
- Stenius. (2000). *Forest products chemistry*. (Vol. 1). (J. Gullichsen, & H. Paulapuro, Edits.) Helsinki: Fapet Oy.
- Stenius, P. (2000). *Forest products chemistry* (1 ed.). (J. Gullichsen, & H. Paulapuro, Edits.) Helsinki: Fapet Oy.
- Tarlan, E., Yetis, U., & Dilek, F. (2002). Algal treatment of pulp and paper industry wastewaters in SBR systems. *Water Science and Technology*, 45(12), 151-158. doi:<https://www.doi.org/10.2166/wst.2002.0421>
- Thompson, G., & Forster, C. (2003). Bulking in activated sludge plants treating paper mill wastewaters. *Water Research*, 37(11), 2636-2644. doi:[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00076-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00076-9)
- Thompson, G., Swain, J., Kay, M., & Forster, C. (2001). The treatment of pulp and paper mill effluent: a review. *Bioresource Technology*, 77(3), 275-286. doi:[https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(00\)00060-2](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00060-2)
- Thoren, P., Wasenius, C., & Sointio, J. (1997). Use of tertiary treatment (DAF) in the latest stage of the wastewater treatment system at Braviken paper mill. *Proceedings of the 1997 Environmental Conference and Exhibit. Part 1(of 2). 1*, pp. 327-330. Sweden: TAPPI Press, Norcross, GA. doi:<https://www.doi.org/10.2307/25045083>
- Tiku, D. K., Kumar, A., Chaturvedi, R., Makhijani, S. D., Manorahan, A., & Kumar, R. (2010). Holistic bioremediation of pulp mill effluents using autochthonous bacteria. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 64(3), 173-183. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2010.01.001>
- Trinqua. (2002). *he MemTriq®Industrial VHP Thermophilic Membrane Bioreactor. Case*.
- Tuhkanen, T., Naukkarinen, M., Blackburn, S., & Tanskanen, H. (1997). Ozonation of Pulp Mill Effluent Prior to Activated Sludge Treatment. *Environmental Technology*, 18, 1045-1051. doi:<https://doi.org/10.1080/09593331808616624>

- Ugurlu, M., Gurses, A., Dogar, C., & Yalcin, M. (2008). The removal of lignin and phenol from paper mill effluents by electrocoagulation. *Journal of Environmental Management*, 87(3), 420-428. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2007.01.007>
- Virkutyte, J. (2017). Aerobic Treatment of Effluents From Pulp and Paper Industries. (V. J. D.-J. Lee, Ed.) pp. 103-130. doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63665-2.00004-7>
- Wagle, D., Lin, C., Nawaz, T., & Shipley, H. (2020). Evaluation and optimization of electrocoagulation for treating Kraft paper mill wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(1). doi:<https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103595>
- Wagner, R. (2010). It Pays to Conserve and Reuse Water. *Paper* 360, pp. 24-24.
- Wang, J.-P., Chen, Y.-Z., Wang, Y., Yuan, S.-J., & Yu, H.-Q. (2011). Optimization of the coagulation-flocculation process for pulp mill wastewater treatment using a combination of uniform design and response surface methodology. 45(17), pp. 5633-5640. doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.08.023>
- Wells, G., Park, H.-D., L, Eggleston, B., Francis, C., & Criddle, C. (2011). Fine-scale bacterial community dynamics and the taxa–time relationship within a full-scale activated sludge bioreactor. *Water Research*, 45(17), 5476-5488. doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.08.006>
- Xilei, D., Tingzhi, L., Weijiang, D., & Huiren, H. (2010). Adsorption and coagulation tertiary treatment of pulp and paper mills wastewater. *Proceedings of the 4th International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering (ICBBE)*.
- Zhang, Y., La, Ma, C., Ye, F., Kong, Y., & Li, H. (2009). The treatment of wastewater of paper mill with integrated membrane process. *Desalination*, 236(1-3), 349-356. doi:<https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.10.086>
- Zwain, H., Hassan, S., G, Zaman, N., Aziz, H., & Dahlan, I. (2013). The start-up performance of modified anaerobic baffled reactor (MABR) for the treatment of recycled paper mill wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(1-2), 61-64. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.03.007>